

Inscrit aux Archives originales
du Centre de Documentation
CNRS sous le N°
A.O. 3409

ORSAY
Série A. N°
D'ordre :

531

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Dominique ROSSIER

Contribution à l'étude des supraconducteurs de seconde espèce par
résonance magnétique nucléaire.

Soutenue le 7 Juillet 1969 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL

Président

C. FROIDEVAUX

E. GUYON

P. PINGUS

} Examineurs

Inscrit aux Archives originales
du Centre de Documentation
CNRS sous le N°
A.O. 3409

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Dominique ROSSIER

Contribution à l'étude des supraconducteurs de seconde espèce par
résonance magnétique nucléaire.

Soutenue le 7 Juillet 1969 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL Président

C. FROIDEVAUX	}	Examineurs
E. GUYON		
P. PINCUS		



à Sim

REMERCIEMENTS

Le Professeur J. Friedel m'a accueilli dans son laboratoire et m'a permis de travailler dans des conditions exceptionnelles : je lui en suis profondément reconnaissant.

J'ai aussi une dette à l'égard du Professeur C. Froidevaux qui dès le début a donné confiance à l'équipe qu'il constituait, par son amitié, sa bonne humeur et son dynamisme. Il a su porter sur mon travail et sur le manuscrit des jugements dont la sûreté m'a été d'un grand profit.

Que Doug Mac Laughlin, mon équipier, mon ami, trouve ici une place toute particulière dans ma reconnaissance. Ce travail est aussi le sien, avec le talent subtil et les exigences de rigueur qu'il a apportés. Ce travail doit beaucoup à M. Cyrot qui n'a pas cessé de s'y intéresser, même par delà l'Océan. E. Guyon a eu la patience de lire et "d'éplucher" le manuscrit, et je l'en remercie.

Que tous ceux que je ne nomme pas, et qui m'ont aidé à Orsay ou ailleurs, dans le travail quotidien et dans les discussions, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Tout au long de ces années j'ai toujours pu compter sur l'aide technique efficace de MM. Gauthereau et Le Tallec, et les en remercie vivement, ainsi que Mmes Lanouzière et Thaissen que j'ai mises à rude contribution pour la frappe et le tirage. Je suis très reconnaissant à Mme Touchant et Mr. Saint Martin de s'être dévoués à la tâche ingrate de l'illustration.

TABLE DES MATIERES

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION	
CHAPITRE I METHODES EXPERIMENTALES	5
CHAPITRE II RELAXATION NUCLEAIRE SPIN-RESEAU DANS L'ETAT SUPRACONDUCTEUR MIXTE	27
CHAPITRE III SPECTROSCOPIE DE FOURIER NUCLEAIRE APPLIQUEE A L'OBSERVATION DES VORTEX	73
CHAPITRE IV ANALYSE PHYSIQUE DES ECHANTILLONS ET PROPRIETES MAGNETIQUES EN CHAMP CONTINU ET ALTERNATIF	110
CONCLUSIONS 	128
APPENDICE 1 Champs H_{c2} et concept de réseau d'Abrikosov	
APPENDICE 2 Champ démagnétisant dans une poudre supraconduc- trice	
APPENDICE 3 Relaxation nucléaire par les fluctuations thermodynamiques au voisinage de H_{c2}	
REFERENCES	

INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans un supraconducteur est apparue dès 1959 comme une méthode fructueuse pour l'étude des aspects fondamentaux de la supraconductivité. C'est à cette époque que sont publiés les premières mesures de temps de relaxation spin-réseau en champ nul ⁽¹⁾. Elles jouèrent un rôle important dans la confirmation expérimentale de la théorie microscopique de Bardeen, Cooper et Schrieffer (B.C.S.). Premièrement elles montraient l'existence d'une bande interdite dans la densité d'états des excitations élémentaires. Toutefois ceci n'était pas entièrement nouveau puisque le comportement exponentiel de la chaleur spécifique à basse température était déjà connu. Deuxièmement elles faisaient apparaître un comportement singulier à la transition qui confirmait les propriétés de cohérence impliquées dans la théorie B.C.S., cohérence reliée à la formation supposée de paires d'électrons de vecteurs d'onde et de spins antiparallèles.

Ces premières expériences furent faites sur des matériaux de première espèce. Un autre exemple important est celui de l'étude du réseau de vortex dans l'état mixte d'un supraconducteur de seconde espèce, par Redfield ⁽²⁾, qui non seulement confirmait l'existence d'un réseau ordonné à maille triangulaire, mais qui mesurait également la répartition du champ local à l'intérieur de la maille.

Ces deux exemples sont une bonne illustration des possibilités d'utilisation de la R.M.N. en supraconductivité. Deux catégories d'informations bien distinctes peuvent être obtenues, suivant que l'on s'intéresse à l'état fondamental ou aux excitations élémentaires du supraconducteur. Dans le premier cas, où il s'agit plus précisément de l'état fondamental en présence d'un champ magnétique extérieur, on utilise le fait que la fréquence de Larmor nucléaire donne directement le champ local. On peut y rattacher les mesures de susceptibilité locale de spin électronique, à travers le déplacement de Knight ⁽³⁾, ainsi que celles de la distri-

bution de champ dans l'état mixte d'un supraconducteur de seconde espèce^(2,4). Dans le deuxième cas c'est le temps de relaxation nucléaire spin-réseau dont la mesure renseigne sur la répartition anormale des états excités électroniques au voisinage du niveau de Fermi : les références (1) et (5 à 9) en donnent des exemples caractéristiques.

L'étude systématique faite ici sur le niobium exploite cette double utilisation de la R.M.N.. Ce travail présente une certaine analogie avec celui entrepris sur le vanadium par Redfield^(2,8), pionnier en ce domaine. Toutefois, à la différence de Redfield, nous avons mis l'accent sur le comportement sous-critique, considérant que le problème des faibles densités de vortex avait été suffisamment étudié dans le passé.

PLAN DE LA THESE

La première partie est consacrée aux méthodes expérimentales. Un rappel des notions élémentaires de résonance magnétique nucléaire par impulsions, permet d'introduire les principales idées physiques et les termes techniques utilisés dans les autres parties. On aborde ensuite les problèmes cryogéniques rencontrés au cours des mesures. En particulier on décrit une méthode de thermométrie par R.M.N. permettant la mesure du réchauffement d'un supraconducteur, soumis par exemple à des impulsions de champ alternatif, ainsi que de sa "stabilisation", c'est à dire le mode de retour à la température d'équilibre après une impulsion de chauffage. Ces mesures fournissent les éléments nécessaires à l'interprétation correcte des expériences de R.M.N. par impulsions.

La relaxation nucléaire spin-réseau fait l'objet de la deuxième partie. Elle est orientée essentiellement vers l'aspect : supraconductivité sans bande interdite, induite par un champ extérieur. Après avoir exposé les lignes directrices de la théorie et des principales méthodes de calcul, on présente les résultats expérimentaux. Leur interprétation démontre nettement l'existence de la supracon-

ductivité sans bande interdite en présence d'un champ magnétique extérieur $\lesssim H_{c2}$. La comparaison quantitative avec la théorie permet de vérifier sa validité sur les points essentiels qui sont la dépendance en fonction de la température et du libre parcours moyen. En outre elle permet de mettre en évidence, au voisinage de la température de transition, un taux de relaxation anormal, d'autant plus élevé que l'échantillon est plus pur. On discute la possibilité d'interpréter ce taux anormal par la relaxation due aux mouvements thermiques des vortex juste en dessous de la transition.

La troisième partie est une étude "cristallographique" par R.M.N. du réseau des vortex. On utilise pour cela une méthode qui s'apparente à la spectrographie par analyse de Fourier. La comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle du réseau de vortex d'Abrikosov permet un certain nombre de conclusions sur la symétrie du réseau, sur ses défauts éventuels et sur la répartition du champ local entre les vortex. Le problème du déplacement de Knight est discuté.

On a reporté dans la quatrième partie les données concernant les échantillons de niobium utilisés; les détails de cette partie ne sont pas indispensables à la compréhension des différents aspects physiques ressortant des parties II et III. Il s'agit de la détermination des principaux paramètres des échantillons dans l'état normal et supraconducteur, en particulier le libre parcours moyen électronique, qui est utilisé dans l'interprétation quantitative des mesures de relaxation spin-réseau. On analyse également les conditions de pénétration d'un champ de radiofréquence dans l'état mixte, en liaison avec la présence de centres de piégeage de flux à la surface ou dans le volume des échantillons. Ces problèmes sont liés à la possibilité même de l'observation de la R.M.N. dans un supraconducteur.

Les quatre parties constituent un ensemble de données dépendant les unes des autres. La conclusion résume l'essentiel des résultats des chapitres II et III. On essaye d'y faire la synthèse des voies ouvertes par la R.M.N. dans l'étude expérimentale des supraconducteurs.

Dans l'appendice 1 on décrit l'état magnétique d'un supraconducteur de seconde espèce, au voisinage de la transition en champ, à température quelconque. On y décrit un modèle du réseau de vortex dû à Abrikosov, modèle qui est utilisé de façon systématique dans les parties II et III.

L'appendice 2 traite du problème du champ démagnétisant dans un échantillon en poudre.

Enfin l'appendice 3 donne les éléments d'un calcul de la relaxation nucléaire spin-réseau par les fluctuations thermiques des vortex près de la transition.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

A - R. M. N.

1/ Rappel de notions élémentaires de R.M.N. par impulsions

2/ Appareillage

B - CRYOGENIE

C - THERMOMETRIE NUCLAIRE

D - CHOIX DU NIOBIUM ET DESCRIPTION SUCCINTE DES ECHANTILLONS

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

A - R.M.N.

Après avoir rappelé le principe de la méthode R.M.N. par impulsions et défini les termes techniques utilisés dans la thèse, on décrit brièvement l'appareillage.

1/ Rappel de notions élémentaires de R.M.N. par impulsions⁽¹⁰⁾.

Considérons un ensemble de spins nucléaires polarisés dans un champ extérieur H , et à l'équilibre thermique avec le réseau à une température T . Le niveau Zeeman correspondant au nombre quantique m de l'opérateur I_Z (I étant le spin nucléaire) est peuplé suivant le facteur de Boltzmann $\exp(\gamma_n m H/kT)$ où γ_n est le rapport gyromagnétique nucléaire. La valeur moyenne de l'opérateur I_Z est

$\langle I_Z \rangle = -\frac{\gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1)}{3 k T}$, et l'aimantation résultante d'un échantillon contenant N spins sera $M = N \langle I_Z \rangle$.

Un champ H_1 tournant à la fréquence ω dans le plan $(x,y) \perp H$ pourra induire des transitions entre les niveaux Zeeman si $\omega = -\gamma_n H$.

Dans le repère tournant à la fréquence de Larmor $\gamma_n H$ par rapport au repère du laboratoire, l'équation du mouvement est simplement

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \gamma_n \vec{I} \wedge \vec{H}_1 \quad (I.1)$$

pour un spin isolé. Cette équation est également valable pour $\langle I_Z \rangle$ et pour M , dans le cas où l'on néglige les interactions entre spins nucléaires.

Plaçons nous d'abord dans ce dernier cas . L'équation du mouvement de M montre que, si au temps $t = 0$ on applique le champ de radiofréquence H_1 , l'aimantation aura tourné au temps τ d'un angle

$$\beta = \gamma_n H_1 \tau$$

En particulier pour $\tau = \pi/2\gamma_n H_1$, M est $\perp$ H.

En termes quantiques, et en utilisant l'équation du mouvement pour $\langle I_z \rangle$ l'application de H_1 pendant un intervalle τ égalise les populations des niveaux Zeeman. Si au temps $\pi/2\gamma_n H_1$ on annule H_1 , le spin I (donc M) se met à précesser à la fréquence de Larmor dans le plan (x,y). La procédure décrite ci-dessus est désignée par le terme : impulsion de 90°. Le signal nucléaire qui la suit est la précession libre. Considérons maintenant le cas physique de spins en interactions entre eux, placés dans un champ magnétique inhomogène, et faiblement couplés avec le réseau. A partir de l'impulsion de 90°, décrite plus haut, on peut procéder à deux types de mesures :

a) On peut d'abord observer une décroissance du signal de précession libre dans le plan (x,y), juste après l'impulsion. Cette décroissance est due aux déphasages des spins nucléaires, causés par les petits champs magnétiques dipolaires induits par les spins voisins, ou par des inhomogénéités magnétiques d'origines diverses*. Elle donne une information sur l'étalement de la distribution en fréquences de Larmor. Le temps caractéristique d'amortissement de la précession libre est noté T_2^* .

* Par exemple dans le cas d'un supraconducteur dans l'état mixte, il s'agit des inhomogénéités dues aux variations du champ local entre les vortex.

T_2^* est appelé : temps de relaxation inhomogène transverse.

On peut également mesurer la contribution à cet amortissement provenant uniquement des interactions entre spins nucléaires. Pour éliminer la contribution des inhomogénéités on utilise la technique d'écho de spin : un temps t après l'impulsion de 90° on applique une seconde impulsion, cette fois de 180° , qui a pour effet de "refocaliser" au temps $2t$ tous les spins qui s'étaient déphasés sous l'action des champs inhomogènes; il en résulte l'écho.

L'amortissement en un temps T_2 de l'amplitude de l'écho est dû uniquement aux termes d'interaction entre spins. T_2 est appelé : temps de relaxation spin-spin (ou homogène).

b) On peut également mesurer le retour à l'équilibre thermique de l'aimantation nucléaire parallèle à H , par échange d'énergie entre les spins et le "réseau", c'est à dire tous les autres degrés de liberté du système (phonons, électrons...). Dans le cas général, cette relaxation se fait de manière exponentielle, ce qui permet de définir un temps unique T_1 , de relaxation spin-réseau.

Dans le cas des solides à basse température, on a toujours $T_1 \gg T_2$. Pour un métal dans l'état normal le principal mécanisme de relaxation spin-réseau est celui dû à l'interaction scalaire de contact entre les spins nucléaires et les spins des électrons de la bande de conduction. On montre que le taux de relaxation $1/T_1$ est tel que

$$\frac{1}{T_1} = C \frac{\mathcal{H}}{E_F} \frac{kT}{E_F} \quad (I.2)$$

C est une constante caractéristique de l'intensité du couplage hyperfin. $\mathcal{H}/E_F$ est un temps de corrélation qui est approximativement le temps passé par un électron sur le site d'un noyau. Enfin le terme kT/E_F tient compte de la réduction due au principe de Pauli du nombre d'électrons de conduction participant à la relaxation. On met souvent le résultat ci-dessus sous la forme

$$\frac{1}{T_1} \propto N_O^2 k T \quad (I.2')$$

où N_0 est la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de la bande de conduction. Le fait fondamental : $\frac{1}{T_1} \propto T$ est l'un des aspects de la loi appelée loi de Korringa.

Plus généralement, mais toujours pour l'interaction de contact avec les électrons de conduction de spin S, le taux de relaxation peut s'écrire ⁽¹⁰⁾ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{3} I(I+1) \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \right)^2 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle S(r,0) S(r,t) \rangle \right) \quad (I.3)$$

γ_e et γ_n sont les rapports gyromagnétiques des électrons et des noyaux.

La formulation compacte (I.3) a le sens physique suivant : le taux de relaxation nucléaire dépend de la fonction de corrélation temporelle du spin électronique. Le taux sera d'autant plus fort que le spin électronique passe plus de temps sur le site du noyau (d'où le terme $1/E_F$ dans (I.2)). $\langle \rangle$ indique que la fonction de corrélation est prise sur les états électroniques occupés dans la bande de conduction (d'où le terme kT/E_F dans (I.2)). $\overline{(\quad)}$ désigne la moyenne spatiale. Dans le cas d'un supraconducteur, la formule (I.3) est très utile pour introduire dans $\frac{1}{T_1}$ les propriétés de cohérence des électrons participant à la supraconductivité ⁽¹¹⁾.

2/ Appareillage R.M.N. par impulsions.

Il est de type classique. L'ensemble émetteur-récepteur est un appareil Brüker qui peut couvrir une gamme continue de fréquence allant de 2,5 à 15 Mc/s. Jusqu'à 8 Mc/s l'émetteur permet de produire un champ tournant pouvant atteindre 100 oe dans un volume de $1/2 \text{ cm}^3$. Au-dessus de 10 Mc/s, H_1 ne dépasse pas 60 oe. Les bobines d'émission et de réception sont coaxiales, avec un rapport de nombres de tours de 1/6. Après amplification à haute fréquence, le signal nucléaire est hétérodyné à la fréquence de l'émetteur puis détecté et amplifié à basse fréquence. Jusque vers 10 Mc/s, le temps mort pour la puissance maximum n'est pas inférieur à 11 μsec . Le signal est intégré au boxcar, converti logarithmiquement et enregistré sur une table traçante XY. Le temps est envoyé, après comptage et conversion digital-analogique, vers la table traçante. Pour les temps de relaxation supérieurs à 300 msec, on utilise un oscilloscope à image persistante.

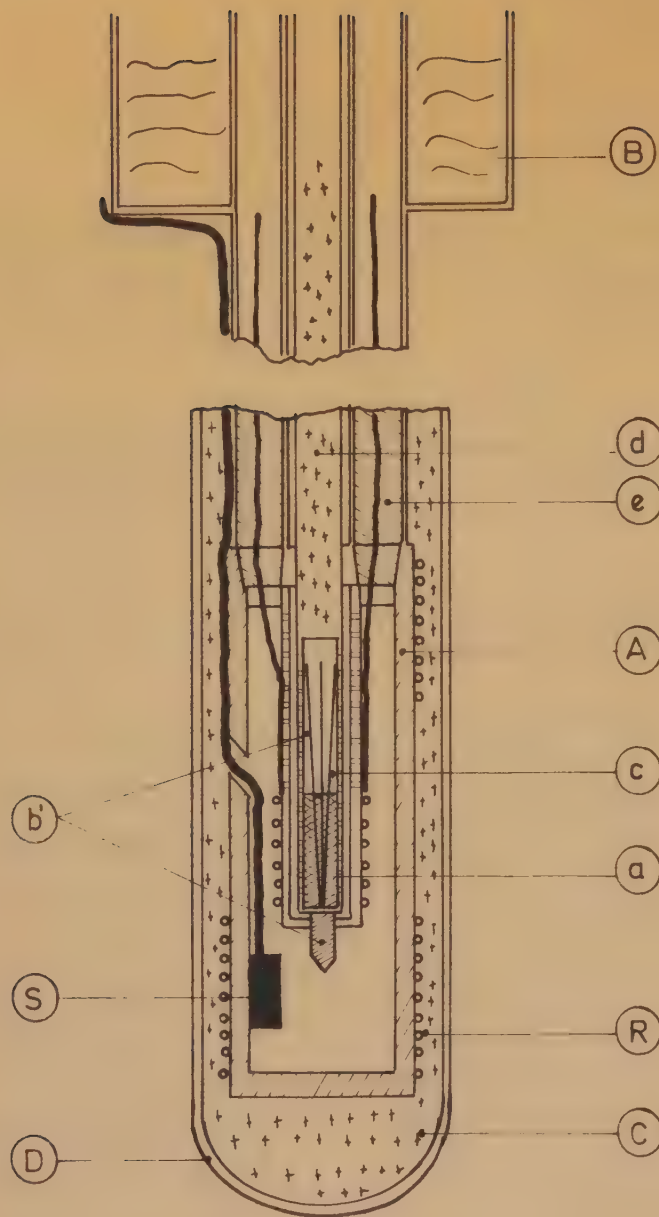


Figure:1

- A : cylindre de cuivre massif
- B : container de 1 litre pour hélium liquide
- C : forme en nylon
- D : parois de verre du dewar
- R : résistance de $2K\Omega$, non selfique, en constantan.
- S : sonde germanium
- a : échantillon
- b : dispositif thermaliseur en argent
- c : tube téflon porte échantillon
- d : tige d'extraction en plexi.

B - CRYOGENIE.

Les mesures à $T < 4.2^{\circ}\text{K}$ sont faites en général avec contact direct entre l'échantillon et l'hélium liquide pompé. La température est régulée à mieux que 0.01°K par manostats à diaphragme ou cartésien.

Les échantillons de niobium utilisés ont une température de transition T_{co} voisine de 8°K . Il a donc été nécessaire de fabriquer une tête de mesure à échos de spins pour $T > 4.2^{\circ}\text{K}$. Le principe utilisé est celui décrit dans la référence (12). Le montage est décrit figure 1.

L'espace expérimental est constitué par un cylindre en cuivre massif (A) de 150 grammes. Il est relié mécaniquement au réservoir d'hélium liquide (B) par les lignes coaxiales des bobines émettrice et réceptrice. L'espace intermédiaire entre le cylindre, le réservoir et les parois de verre (D) du dewar est rempli par une forme en nylon (C) usinée de manière à remplir tous les interstices. L'ensemble est à la pression atmosphérique lors des expériences de relaxation spin-réseau. La température du cylindre de cuivre est déterminée à l'aide d'une sonde au Germanium, calibrée de 4.2°K à 20°K avec une précision absolue de $\pm 0.1^{\circ}\text{K}$. La tension aux bornes de la sonde, alimentée à courant constant, est mesurée au moyen d'un voltmètre différentiel. La sortie enregistreur du voltmètre est utilisée pour contrôler le chauffage du cylindre (A) par l'intermédiaire d'un régulateur C.A.T. La température de A est régulée à $\pm 10^{-2^{\circ}}\text{K}$ jusque vers 6°K , et à mieux que $5 \times 10^{-2^{\circ}}\text{K}$ jusque vers 10°K .

On discute maintenant la distribution des températures dans la tête de mesure en régime d'équilibre et en régime transitoire. Les résultats sont utilisés par la suite, dans l'analyse critique des mesures de T_1 au § C-1 du Chap. II.

Les différentes conductances thermiques entre les parties (A) et (B), calculées à partir des données de la Réf (14) sont :

- La conductance par les coaxiaux (e). Ceux-ci sont constitués de tubes inox et de conducteurs internes également en inox dans la partie inférieure.

La conductance totale est de $\frac{1}{10} \text{ mWatt}^\circ\text{K}^{-1}$ à 4.2°K. Leurs âmes en téflon ont aussi une conductance de l'ordre de $\frac{1}{10} \text{ mWatt}^\circ\text{K}^{-1}$ à 4.2°K.

- La conductance par la forme extérieure en nylon. Le nylon a été choisi comme étant un des matériaux ayant à 4.2°K une des plus basses conductivités thermiques : $13 \text{ mWatt cm}^\circ\text{K}^{-1}$ (14). La conductance par (C) entre (A) et les parois (D) est de $30 \text{ mWatt}^\circ\text{K}^{-1}$ à 4.2°K. En supposant que les parois (D) sont bien thermalisées à 4.2°K, il apparaît que (C) constitue la principale source de déperdition thermique entre (A) et (B). Ceci est vraisemblable, puisqu'il faut fournir à la résistance R une puissance de 20 à 30 mWatts pour atteindre 5°K à partir de 4.2°K.

A 10°K, il faut une puissance de $\sim 450 \text{ mWatt}$, ce qui implique une conductance de $\sim 80 \text{ mWatt}^\circ\text{K}$, correspondant à la loi en T^2 de la conductivité du nylon (14).

Pour connaître la dynamique d'établissement de l'équilibre thermique entre (A) et (B), on a mesuré la variation dans le temps de la température de (A) après une brusque coupure du chauffage, à 6°K. La température décroît vers 4.2°K de manière approximativement exponentielle, un peu plus vite au début qu'à la fin. Le temps moyen de relaxation est $\sim 14 \text{ sec}$. L'interprétation de cette constante de temps se fait en comparant les diffusivités des différents matériaux. La diffusivité relie le flux de chaleur $\dot{W}$ à travers une surface S au gradient de température $\partial T / \partial x$ à cette surface :

$$\dot{W} = - \Delta C \frac{\partial T}{\partial x} S = - K \frac{\partial T}{\partial x} S$$

où C est la chaleur spécifique par unité de volume, K la conductivité thermique.

$\Delta = \frac{K}{C}$ s'exprime en $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Δ^{-1} , proportionnel à un temps, constitue donc bien une indication sur la dynamique du système. A 5°K, les diffusivités des matériaux en présence sont, en $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$:

cuiyre : 3×10^2 , nylon : 5×10^{-2} , hélium gazeux à p_{atm} : 10^{-4}

Si e est l'épaisseur traversée par le flux de chaleur, les temps caractéristiques pour les différents matériaux sont donnés par $\tau = e^2/\Delta$, soit
 masse de cuivre (A) : $\sim 130 \mu\text{sec}$, chemise (C) : $\sim 1 \text{ sec}$, helium contenu dans (A) :
 $\sim 10^2 \text{ sec}$.

Le gradient de température qui s'établit dans le cuivre est donc pratiquement nul, tandis que d'après ces calculs simples le gradient de température dans le nylon devrait être ~ 100 fois plus faible que dans l'hélium remplissant (A). La température, mesurée sur (A) même devrait décroître, d'abord rapidement en un temps de l'ordre de la seconde, puis beaucoup plus lentement. Or ce n'est pas ce que l'on observe, puisque la variation de T est beaucoup plus lente. Ceci conduit à admettre qu'il s'établit à l'intérieur de A des courants de convection suffisamment efficaces pour homogénéiser la température de (A) et celle de l'hélium contenu dans (A), de sorte que le gradient de température dans l'enceinte étant pratiquement nul, tout le gradient est reporté dans l'épaisseur de (C). Comme l'échelle de temps mesurée ($\sim 14 \text{ sec}$) est plus longue que le temps caractéristique $\tau = e^2/\Delta$ de (C) ($\sim 1 \text{ sec}$), le gradient est à peu près uniforme et le transfert de chaleur peut être approximativement décrit par l'équation

$$\tilde{K}(T) (T - T_0) dt = C_A dT \quad (\text{I.4})$$

T_0 est la température finale de 4.2°K . $\tilde{K}(T)$, la conductance de (C), varie assez peu entre 6 et 4.2°K pour que l'équation (I.4) puisse se résoudre par une simple loi exponentielle $T - T_0 \sim (T_1 - T_0) \exp(-t/\tau)$ où T_1 est la température initiale de 6°K et $\tau = C_A/\tilde{K}$. On a supposé que C_A , la capacité calorifique totale de (A) (cuivre + hélium) est constante, ce qui est vrai au début du refroidissement. Pour l'essentiel C_A est constituée par la capacité calorifique du gaz, qui a tous ses degrés de liberté. Le rapport des capacités calorifiques est en effet $C_{\text{hélium}}/C_{\text{cuivre}} \sim 40$, (les chaleurs spécifiques à 5°K étant $3 \text{ joules gm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $0.15 \text{ m joules gm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et les poids 3g et 150g pour l'hélium et le cuivre respectivement).

$\tau = C_A/\tilde{K} \sim 15 \text{ sec}$, ce qui est le temps effectivement mesuré.

An centre de (A) est placé l'échantillon (a, sur la figure 1), constitué par un petit cylindre de poudre compacte de Niobium, d'un poids d'environ 0.5 g. La poudre est en contact avec l'hélium gazeux, dans la partie supérieure du cylindre. Aucun liant n'est ajouté à la poudre, de sorte que les molécules de gaz peuvent pénétrer dans les interstices entre les grains.

On a vérifié que la température indiquée par le thermomètre (S) était bien celle de l'échantillon, en mesurant la température de transition de vanadium très pur en grains et de plomb en poudre. Les valeurs mesurées sont inférieures d'environ 0.05°K aux valeurs données par la littérature⁽¹³⁾. La différence peut être due à la calibration de la sonde, ou à des impuretés dans les échantillons de référence. La largeur de la transition, sur ces mêmes métaux, est de $\sim 0.04^{\circ}\text{K}$, ce qui donne la limite supérieure des gradients de température pouvant s'établir dans l'échantillon.

On a montré ci-dessus que l'équilibre thermique s'établissait rapidement à l'intérieur de A, sans doute grâce à des mouvements de convection. Toutefois la thermalisation de l'échantillon par l'hélium de (A) environnant n'est pas instantanée. La mesure de la constante de temps de cette thermalisation est délicate, car il faut mesurer la température dans les grains de la poudre elle-même. Pour cela on utilise la R.M.N.. L'amplitude de la précession libre nucléaire fournit une mesure relative des variations de température au sein même des grains de la poudre. Dans l'état normal la sensibilité est médiocre, car l'aimantation nucléaire ne varie qu'en T^{-1} . Par contre dans l'état supraconducteur on observe que, juste en dessous de la température de transition $T_c(H)$, l'exclusion du flux magnétique entraîne un élargissement inhomogène du spectre R.M.N. (voir Ch. III) qui varie rapidement avec $T_c(H) - T$. On peut détecter une variation de la température de 0.02°K , correspondant à une variation de $\sim 5\%$ de l'amplitude de la précession libre (voir §A-1).

Dans l'état normal, une telle variation de température est indétectable parce qu'elle n'entraîne qu'une variation de 0.4% du signal. On a pu ainsi mesurer le temps mis par l'échantillon pour atteindre à quelques centièmes de $^{\circ}\text{K}$ près la

température indiquée par le thermomètre (S). Pour cela on coupe le chauffage à un instant 0 et on mesure simultanément l'évolution de la température du container et celle de l'échantillon. A 4.2°K, le temps est d'environ 4 sec, à la pression atmosphérique d'hélium. Ce temps est long, probablement parce que les courants de convection sont inexistant à l'intérieur de la poudre et que seule intervient la conductibilité du gaz en contact avec les grains. L'ordre de grandeur de la constante de temps est donnée par $\Delta^{-1} a^2$ où Δ est la diffusivité de l'hélium et a le parcours moyen des molécules de gaz pour sortir de l'échantillon. L'estimation numérique conduit à au moins 10 sec.

On a essayé de raccourcir le temps de 4 sec. en disposant à travers la poudre des fils ou des rubans très minces en argent (b sur la Fig.1). A l'une des extrémités, les fils (ou les rubans) sont soudés à une grosse masse, également en argent, en contact avec l'hélium gazeux. On n'a pas décelé d'amélioration notable par ce moyen.

C - THERMOMETRIE NUCLEAIRE.

Lorsque l'échantillon se trouve plongé directement dans l'hélium liquide, sa thermalisation est assurée de manière très efficace, d'autant mieux qu'il est à l'état de poudre et que le liquide pénètre entre les grains de la poudre. Dans ces conditions on n'a jamais pu déceler de réchauffement parasite de l'échantillon après quelques impulsions de radiofréquence et la température de l'échantillon, pendant une mesure de T_1 , est connue sans ambiguïté.

Il n'en est plus tout à fait de même dans le cas où l'échantillon est en contact avec l'hélium gazeux, et c'est l'objet de ce paragraphe d'étudier le réchauffement et la réponse thermique transitoire de l'échantillon après une ou plusieurs impulsions de champ de radiofréquence. L'étude est basée sur des mesures, utilisant une méthode de thermométrie nucléaire, et sur des calculs simples qui permettent d'évaluer les échanges thermiques entre l'échantillon et le gaz.

1 / Réchauffement par courants de Foucault.

Pour la correction de la détermination de T_1 , il est indispensable de connaître exactement la température de l'échantillon pendant et après une ou des impulsions r.f. L'énergie électromagnétique stockée dans le circuit oscillant, soit $\frac{1}{2} CV^2$, est de $\sim 3 \times 10^3$ erg pour une mesure standard. Si toute cette énergie était convertie en énergie calorifique, une impulsion de 4μ sec pourrait élever la température d'un échantillon de 0.5 g de Nb à 4.2°K de plusieurs dizaines de °K. Il est donc nécessaire de tenir compte de façon détaillée de la fraction d'énergie électromagnétique qui est dissipée par effet joule dans l'échantillon. Dans un circuit oscillant, l'énergie dissipée du fait des pertes Joule, pendant une période, est une fraction $\frac{2\pi}{Q}$ de l'énergie électromagnétique stockée. Q est le coefficient de surtension du circuit oscillant. En l'absence d'échantillon, le Q de la bobine du circuit oscillant est de l'ordre de 90, et l'énergie dissipée dans la bobine, par période, est $\frac{2\pi}{Q} \frac{1}{2} CV^2 \sim 500$ erg. En présence de 1/2 g de Niobium, et dans l'état normal à basse température on n'observe pas de variation du Q supérieur à 10%, si bien que l'énergie dissipée dans l'échantillon, par période doit être inférieure à 50 erg, et pendant une impulsion de 4μ sec à 5 Mc, elle doit être inférieure ou de l'ordre de 10^3 erg. Cette indication expérimentale est cohérente avec un calcul élémentaire de l'énergie dissipée par les courants Foucault induits dans l'échantillon, pour s'opposer à la variation du flux magnétique à travers les grains de la poudre (15) :

$$W = 7.5 \times 10^{-17} a^2 \omega^2 H_1^2 \sigma t_w \text{ erg/cm}^3 \quad (I.5)$$

t_w est la durée de l'impulsion en μ sec.

a le diamètre moyen des grains en cm.

H_1 le champ magnétique oscillant, dans l'échantillon, en oe.

σ la conductivité électrique en mho cm^{-1} .

ω la pulsation en sec^{-1} .

t_w et H_1 sont reliés par la condition :

$$2 \pi \gamma_n \left(\frac{H_1}{2}\right) t_w = \frac{\pi}{2} \quad \text{pour une impulsion de } 90^\circ.$$

γ_n , le rapport gyromagnétique du Nb, est $10.4 \cdot 10^2$ c/sec oe⁻¹

Pour $t_w = 4$ μ sec, $H_1/2 = 62$ gauss.

$H_1/2$ est le champ polarisé circulairement dans le sens du repère tournant; c'est donc le champ qui intervient effectivement en R.M.N.

H_1 est le champ, polarisé linéairement, responsable des courants de Foucault, et créés par la bobine du circuit oscillant.

Pour l'échantillon Nb(I), de 0,5 gramme, la quantité d'énergie dissipée par impulsion de 90° à 5 Mc/s calculée à partir de (I.5) est 10^3 erg.

Le calcul suppose que la profondeur de pénétration du champ rf n'intervient pas dans le problème. Cette hypothèse est correcte dans notre cas, si l'on admet que la profondeur de pénétration à la fréquence ν est donnée par

$\delta = 0,5 \sqrt{\rho/\nu}$ microns. ρ , la résistivité est en $\mu \Omega$ cm et ν en Mc/s. Pour Nb(I) dont la dimension des grains, mesurée au microscope, est de 30 ± 5 microns.

δ va de 53 microns à 2 Mc à 21 microns à 12 Mc. Pour Nb (II) (diamètre de 10 ± 5 microns), δ va de 75 à 30 microns pour les mêmes fréquences.

Le calcul, toutefois, suppose les grains sphériques, et ne tient pas compte de boucles de courant pouvant s'établir entre grains. Cette dernière éventualité est peu probable dans le cas du niobium qui est de toutes façons oxydé en surface.

2/ Mesures dans le régime thermique transitoire.

Pour connaître expérimentalement le cycle de température auquel est soumis l'échantillon lors d'une expérience de R.M.N. par impulsions, nous avons procédé de la manière suivante :

Des expériences de thermométrie nucléaire (au & B ci-dessus) permettent de comprendre comment l'échantillon se refroidit après une brusque "bouffée" de chaleur.

On mesure l'élévation de température qui résulte de l'application répétée d'un train d'impulsions ainsi que les temps d'échange thermique entre échantillon et thermostat extérieur (container de cuivre et gaz hélium). Ces mesures sont faites à la transition. Après l'exposé des mesures, on présente un calcul élémentaire qui confirme la validité de certaines des hypothèses faites pour expliquer les expériences de thermométrie nucléaire.

a) Considérons d'abord une simple mesure de précession libre : 10 à 15 μ sec après la fin de l'impulsion, ce qui correspond à la durée du temps mort du récepteur, on mesure par intégration électronique le signal de précession libre nucléaire. Les mesures de spectroscopie Fourier (Ch. III) montrent sans ambiguïté que, dans l'état supraconducteur, les caractéristiques du signal mesuré correspondent bien à la température mesurée à l'extérieur de l'échantillon, que la mesure soit faite dans l'hélium gazeux ou dans l'hélium liquide. Plus précisément, on peut définir une température de transition R.M.N. $T_c^+(H)$, par la discontinuité de la variation de T_2^* avec la température $T_c(H)$, où $T_c(H)$ est mesurée en l'absence d'impulsions r.f. $\cdot |T_{c(H)}^+ - T_{c(H)}|$ est toujours inférieur à $0,2^\circ K$.

$|T_{c(H)}^+ - T_{c(H)}|$ résulte en partie des erreurs de mesure soit sur $T_{c(H)}$, soit sur T_2^* ; on peut donc admettre que la température du niobium, environ 10 μ sec après une impulsion isolée, retourne à moins de $0,1^\circ K$ de la température initiale.

b) Supposons maintenant qu'au lieu d'envoyer une seule impulsion, on envoie un train d'impulsions identiques et très rapprochées (d'une centaine de μ sec) : on mesure alors une petite élévation de température, sur l'échantillon, qui ne disparaît que plusieurs secondes après la fin du train d'impulsions. On est tenté d'attribuer à ce temps la même signification qu'au temps de 4 sec mesuré en coupant le chauffage qui maintient la température de la partie (A) de la tête de mesure (fin du § B ci-dessous).

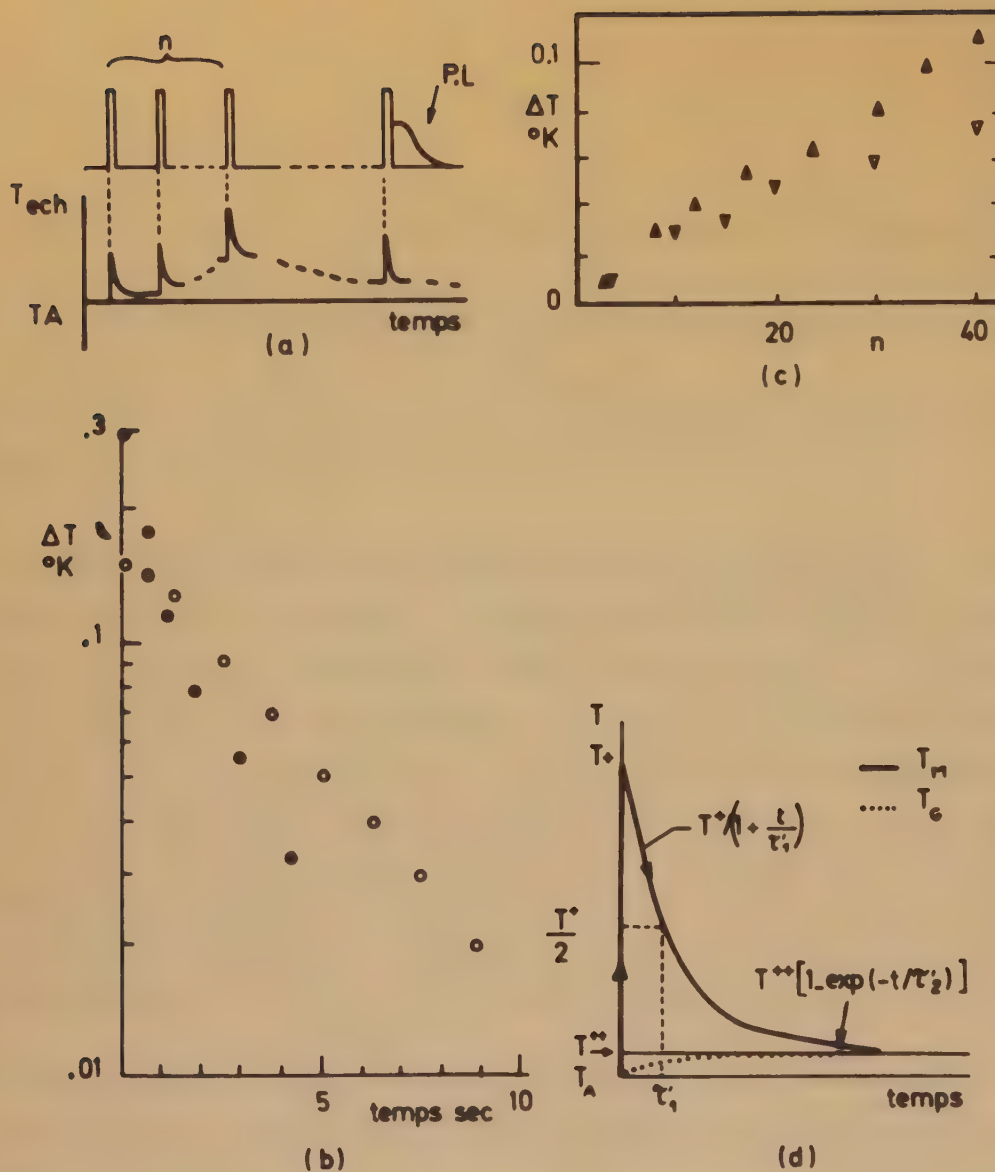


Figure 2. a) n impulsions servent à réchauffer l'échantillon.

Une impulsion unique permet la mesure de la température T_{ech} par l'amplitude de la précession libre (P.L.).

b) Application de la méthode a) à la mesure de la variation de $\Delta T = T_{ech} - T_A$ après réchauffement, dans Nb(II) :

$$O : T_C(H) - T_A = 0.24^{\circ}K, \quad \bullet : T_C(H) - T_A = 0.32^{\circ}K$$

Conditions expérimentales : 40 impulsions toutes les 150 msec. arrêtées au bout de quelques secondes, puis retour à l'équilibre thermique. $H = 6.90$ Koe, fréquence de 7.92 Mc/sec, $T_C(H) = 4.72^{\circ}K$.

c) Méthode a) appliquée à la mesure du réchauffement en fonction du nombre d'impulsions n , dans les conditions de mesure de T_1 : n impulsions répétées toutes les secondes. $\blacktriangle : T_C(H) - T_A = 0.3^{\circ}K$, $\nabla : T_C(H) - T_A = 0.2^{\circ}K$. Mêmes conditions expérimentales que b).

d) Calcul de la relaxation thermique entre le métal et le gaz interstitiel après une seule impulsion de chauffage. T_A = température extérieure. T^+ = température initiale du métal. T^{++} = température d'équilibre gaz-métal. $\tau_1 = N_M \gamma / \alpha A T^+$, $\tau_2 = \tau_1 T^+ / 3 T^{++}$

On pourrait alors décrire simplement le système en le séparant en deux parties faiblement reliées thermiquement, l'une composée de la poudre et du gaz interstitiel en contact avec elle, l'autre étant le gaz extérieur contenu dans (A). Toutefois les détails exposés ci-dessous montrent que, dans l'état supraconducteur, les phénomènes sont moins simples. La méthode consiste à suivre l'évolution dans le temps de $\Delta T = T_{\text{éch}} - T_A$ après chauffage par un train d'impulsions, en maintenant constante T_A , la température extérieure à l'échantillon. La mesure est faite à différentes températures T_A , en dessous de $T_{c(H)}$. Pour que le chauffage soit appréciable, on envoie toutes les 150 msec un train de 40 impulsions. Au bout de quelques secondes l'échantillon atteint une température d'équilibre $T^+ > T_A$. On coupe alors le chauffage par impulsions et on mesure $\Delta T(t)$, en fonction du temps t après la coupure. Dans l'état supraconducteur la sensibilité du thermomètre nucléaire est suffisante pour faire la détermination précise de la loi de variation $\Delta T(t)$. Cette variation est illustrée sur la figure (2 b) pour deux valeurs de $T_{cH} - T_A$. Les deux exemples sont pris dans la région linéaire de la caractéristique du thermomètre nucléaire. La variation est approximativement exponentielle, ce qui permet de définir un temps de relaxation thermique τ , égal au temps au bout duquel ΔT diminue d'un facteur e . En se plaçant juste en-dessous de $T_{c(H)}$ on peut également provoquer une transition de l'échantillon de l'état supraconducteur à l'état normal et évaluer ainsi τ_N dans l'état normal : $1 < \tau_N < 2$ sec.

Dans l'état supraconducteur τ_S est de 4 sec, juste en dessous de la transition, puis décroît rapidement quand on s'éloigne de la transition pour prendre une valeur de 1 à 1,5 sec pour $T_{c(H)} - T_A > 0.4^\circ\text{K}$. Il y a donc une anomalie de τ juste à la transition. La discontinuité, suivie du retour à un temps de 1 seconde, voisin du temps dans l'état normal se produit pour tous les champs où l'on a cherché à observer la transition. Il ne dépend que peu de la pression extérieure d'hélium, entre la pression atmosphérique et 100 mm de mercure.

Toujours dans l'état supraconducteur, on a aussi mesuré la variation de l'écart de température $T_{\text{éch}} - T_A = \Delta T(0)$ juste après le chauffage (figures 2(b) et (c)). On observe que $\Delta T(0)$ varie rapidement à la transition : à 7 Mc/s, l'application répétée toutes les 150 msec. d'un train de 40 impulsions élève la température de l'échantillon d'environ 0.1°K juste en dessous de la transition et de 0.3°K à plus basse température, pour Nb(II). A 5 Mc/s pour Nb(I), dans les mêmes conditions

de puissance d'émission de radiofréquence, ces chiffres sont de 0.2°K à la transition et 0.5°K à quelques dixièmes de $^{\circ}\text{K}$ en dessous de T_{CH} . $\Delta T(0)$ dans l'état normal n'a pas pu être mesuré avec suffisamment de précision pour permettre la comparaison. Pour les deux échantillons, le réchauffement dans l'état supraconducteur est un peu plus élevé à basse fréquence qu'à haute fréquence, bien que la comparaison soit délicate : les chiffres sont de 0.2 et 0.4°K respectivement près et loin de la transition pour Nb II à 4 Mc/s . De toute façon on n'observe pas une diminution de ΔT quand la fréquence diminue, comme cela doit être le cas dans l'état normal, où le réchauffement est dû aux courants de Foucault.

Dans le cas d'une mesure de T_1 typique, pour laquelle les trains sont espacés de $\frac{1}{2}$ à 1 seconde, et où le nombre d'impulsions de saturation est < 10 , les réchauffements $\Delta T(0)$ sont beaucoup plus faibles et ne dépassent pas 0.1°K , même à basse fréquence et loin de la transition (voir par exemple figure 2 (c)). T_1 étant court devant τ , la mesure se fait à une température à peu près constante, supérieure à T_A de quelques centièmes de degré.

3/ Calcul élémentaire du régime thermique transitoire dans l'état normal.

De manière à interpréter les différents chiffres qui ressortent des mesures ci-dessus, on calcule dans un modèle simple le réchauffement puis le retour à l'équilibre thermique de la poudre, après une impulsion isolée et aussi après un train d'impulsions. Le calcul est fait en supposant que l'échantillon est dans l'état normal. On a calculé (formule (I.5)) que dans l'état normal, l'énergie dissipée par courants de Foucault à basse température dans Nb(I) est, par impulsion de 90° , $W = 40 v^2 \text{ erg}$, où v est en Mc/sec . S'il n'y avait aucun échange thermique avec le gaz interstitiel les grains prendraient une température T^+ , au-dessus de T_A , donnée dans l'état normal par

$$N_M \gamma_e \int_{T_A}^{T^+} T dT = W \quad (\text{I.6})$$

où N_M est le nombre de moles de niobium et γ_e le coefficient de la chaleur spécifique électronique, par mole. A 4.2°K , et à 5 Mc/sec , $T^+ - T_A = 0.07^{\circ}\text{K}$. Ceci explique bien que les mesures de précession libre ne soient pas affectées de

manière sensible par le réchauffement transitoire accompagnant une impulsion (voir &2, a ci-dessus).

La capacité calorifique C_g du gaz est grande par rapport à celle C_M du métal, à basses températures; le gaz est capable d'absorber l'énergie thermique emmagasinée dans l'échantillon chauffé en n'élevant sa température que d'une faible quantité. Dans le cas présent, le rapport des capacités est de 20 à 4.2°K (facteur de remplissage de 1/2).

Après l'impulsion, T tend vers une température d'équilibre T^{++} , en un temps τ' , limité par deux propriétés du système : la diffusivité finie du gaz hélium interstitiel, et l'impédance thermique de l'interface Nb-He. Le premier effet est probablement négligeable devant le second. Si l'on néglige l'impédance thermique à l'interface, on peut calculer que T tend vers T^{++} en un temps caractéristique de 10 à 100 μ sec.

Il est donc nécessaire de tenir compte de l'impédance d'interface Nb-He. Le calcul élémentaire qui suit, est fait dans l'état normal, pour lequel on connaît mieux les différents paramètres que dans l'état supraconducteur.

Les lois d'évolution des températures T_M du métal et T_G du gaz sont données par les deux équations couplées :

$$C_M \frac{dT_M}{dt} = \alpha A (T_G^3 - T_M^3) , C_M = \gamma_e T_M N_M \quad (I.7)$$

$$C_G \frac{dT_G}{dt} = \alpha A (T_M^3 - T_G^3) , C_G = N_G c_G$$

N_G est le nombre de moles du gaz , A est la surface de contact et α une constante caractéristique de l'interface gaz-métal. La loi de couplage en $T_1^3 - T_2^3$, dite loi de Mendoza, a été justifiée ⁽¹⁶⁾ dans le cas de l'interface entre deux solides. α caractérise l'adaptation entre les spectres des phonons. Elle n'a pas

été démontrée dans le cas d'une interface gaz-solide et nous ne l'utilisons que pour la commodité du calcul, α étant un paramètre ajustable. La solution approchée des équations couplées de transfert de chaleur (I.7) est représentée sur la figure 2-d. T_M et T_G tendent toutes deux vers la température d'équilibre T^{++} , dans un temps caractéristique donné par :

$$\tau' = N_M \gamma_e / \alpha A T^+ \quad (I.8)$$

D'autre part T^{++} est déterminée par la condition :

$$- \int_{T^+}^{T^{++}} N_M \gamma_e T dT = \int_{T_A}^{T^{++}} N_G c_G dT$$

qui, intégrée permet de calculer le petit réchauffement résultant :

$$T^{++} - T_A = \frac{T^{+2} - T_A^2}{2 \frac{N_G c_G}{N_M \gamma_e}} \approx \frac{W}{2 N_G c_G} \quad (I.9)$$

où W est l'énergie dissipée par courants de Foucault.

Si l'on prenait pour α , la valeur typique trouvée dans le cas d'un interface solide-solide⁽¹⁵⁾, (soit $\sim 10^3 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-3}$), τ' serait de l'ordre de la milliseconde, beaucoup plus long que le temps lié à la diffusivité de l'hélium. L'hypothèse faite, selon laquelle la dynamique du refroidissement des grains est surtout déterminée par l'impédance thermique d'interface, est donc correcte dans la mesure où α n'est pas plus grand que $10^3 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-3}$.

Il n'existe malheureusement pas de mesure directe de l'impédance d'interface solide-gaz à basse température. Toutefois, il est vraisemblable que α dans ce cas est supérieur à la valeur solide-solide parce que le gaz hélium a tous ses degrés de liberté disponibles pour échanger de l'énergie thermique avec les phonons du solide en contact. La valeur de 1 milliseconde est donc une limite supérieure. Le résultat essentiel est que $\tau' \ll \tau$ où τ est le temps de relaxation thermique défini au début du § 2,b.

Numériquement (I.6) et (I.9) conduisent aux estimations suivantes :
 A 5 Mc/sec et pour Nb (I), $T^{++} - T_A \sim 5$ milli °K après une seule impulsion. Après
 un train de 40 impulsions $T^{++} - T_A \sim 0.2^\circ\text{K}$.

Dans les mêmes conditions, pour Nb (II), $T^{++} - T_A \sim 0.1^\circ\text{K}$.

Si le train d'impulsions est répété avec une période θ , le système
 finit par atteindre une température d'équilibre, au bout d'un temps suffisamment
 long, donnée par

$$\Delta T_\infty = (T^{++} - T_A) \exp(-\theta/\tau) / (1 - \exp(-\theta/\tau))$$

En prenant τ de l'ordre de la sec. et $\theta = 150$ msec, l'évaluation
 numérique de ΔT_∞ , toujours à 5 Mc/sec donne :

1.2°K pour Nb (I) et 0.5°K pour Nb (II).

Les valeurs calculées sont environ 3 fois plus élevées que celles
 mesurées dans l'état supraconducteur, loin de la transition. Pour expliquer le
 comportement anormal juste en dessous de T_{CH} , la variation de chaleur spécifique
 entre l'état normal et supraconducteur n'est pas suffisante car en présence d'un
 champ magnétique et pour un matériau non pur, elle n'augmente pas plus que 10 à
 20% juste à la transition (17).

Avant toute interprétation il faut noter que les mécanismes de dissipa-
 tion ne sont pas les mêmes dans l'état normal et dans l'état supraconducteur :
 dans l'état normal, la dissipation créée par courants de Foucault se fait à force
 électromotrice constante : la dissipation est proportionnelle à $\sigma \omega^2$. Dans l'état
 mixte, il n'y a pas de courants de Foucault au sens strict. Les courants supracon-
 ducteurs répondent aux variations de flux extérieur en exerçant sur les vortex une
 force qui tend à les déplacer de manière à rendre le flux maximum. C'est le
 déplacement des vortex qui provoque une dissipation. Certains auteurs (18) ont
 introduit un coefficient phénoménologique qui est la résistance effective du

supraconducteur, l'énergie dissipée étant proportionnelle à cette résistance. La dépendance en fréquence de la dissipation est aussi complètement différente dans l'état supraconducteur et dépend essentiellement du rapport ω/ω_0 où ω est la fréquence pour laquelle on mesure la dissipation et ω_0 la "fréquence de Piégeage"⁽¹⁹⁾. Les résultats de calorimétrie par R.M.N. peuvent être décrits en termes de résistance effective : celle-ci est faible en dessous de la transition et augmente ensuite rapidement. Ce type de comportement a déjà été décrit pour la résistance de surface aux radiofréquences mesurée par calorimétrie classique, dans du Nb-Ta à 10%⁽¹⁸⁾. L'effet existe tant que $\omega < \omega_0$. Dans notre cas ceci est cohérent avec les mesures du paramètre $b_{\perp}$ (§ D du Ch. IV) qui montrent que la fréquence de Piégeage ω_0 serait > 10 Mc/s. On peut donner à la chute de résistance effective en dessous de la transition la même interprétation que celle donnée par Tsuda et al⁽²⁰⁾ à l'anomalie magnétique observée sur le niobium oxydé ou écroui : à la transition, la maille du réseau de vortex devient voisine de $\xi(T)$, longueur elle-même voisine de la dimension des centres de Piégeage les plus efficaces. Le réseau, en même temps qu'il devient plus rigide, est moins dissipatif.

On doit noter qu'aucune anomalie n'a été observée dans nos échantillons sur la composante $b_{\perp}$ non dissipative de l'impédance aux radiofréquences (mesures du Ch. IV § E).

En conclusion du § C ci-dessus :

- juste après une impulsion isolée, le réchauffement est à la limite des possibilités de détection expérimentale dans les mesures de T_2^* ($< 0.1^\circ\text{K}$)
- après une impulsion, la poudre cède la majeure partie de la chaleur reçue aux atomes d'hélium en contact direct avec les grains. Un modèle simple permet de calculer la température d'équilibre et d'évaluer une limite supérieure du temps mis par la poudre pour se thermaliser avec l'hélium en contact intime (< 1 msec).
- l'équilibre thermique avec le thermostat, qui constitue la seconde étape beaucoup plus lente que la précédente, est analysée grâce à quelques données expérimentales. Le temps caractéristique est de l'ordre de la seconde.

- l'étude systématique du réchauffement après un train d'impulsions montre que, dans l'état supraconducteur, il présente des caractéristiques différentes de ce qui se produit dans l'état normal du fait des courants de Foucault. Le phénomène observé pourrait s'expliquer par une anomalie de résistance effective juste en-dessous de la transition.
- enfin on montre que dans une expérience typique de T_1 , les effets parasites de réchauffement ne dépassent pas 0.1°K , et qu'ils n'affectent pas en général la précision des mesures.

D - CHOIX DU NIOBIUM.

L'étude approfondie de l'état supraconducteur sans bande interdite (S.S.B.I) par la R.M.N. par impulsions ne peut être faite que dans certaines conditions qui limitent le choix du système sur lequel on peut travailler. Ces conditions sont de deux natures : premièrement les conditions fixées par le phénomène à observer (S.S.B.I.), deuxièmement celles relatives à la R.M.N.

1/ Au § B du Ch. II on montre que le phénomène à étudier dépend fortement du champ appliqué, de la température et du libre parcours moyen. On a donc intérêt à utiliser un matériau à température critique relativement élevée et à champ critique suffisant pour tirer le meilleur parti des aimants classiques. De plus on devrait pouvoir contrôler la concentration des impuretés à volonté. Or pour la grande majorité des supraconducteurs de seconde espèce le libre parcours moyen électronique est court devant la longueur de cohérence à température nulle ξ_0 . Si l'on désire travailler en dehors de la limite "sale", on est amené à considérer l'un des deux métaux purs qui sont supraconducteurs intrinsèques de seconde espèce : le vanadium et le niobium. Le premier a été étudié par Redfield^{(2),(8)} par la méthode du cyclage de champ : les spins nucléaires sont polarisés dans un champ supérieur au champ critique H_{c2} , puis le champ est baissé rapidement au-dessous de H_{c2} pendant un temps variable, puis de nouveau ramené au-dessus de H_{c2} , pour mesurer le signal R.M.N. modifié par le passage dans l'état supraconducteur. Cette méthode, très élaborée, est la seule possible en R.M.N. pour l'étude du comportement aux bas champs, par exemple dans des conditions de faibles densités de vortex. Nous nous intéressons au contraire aux fortes densités, c'est à dire au voisinage de H_{c2} .

Pour des champs relativement élevés (typiquement > 2 Koe), la méthode de R.M.N. par impulsions est la mieux adaptée, parce qu'elle est plus directe que la méthode par cyclage, et qu'elle évite de provoquer la transition de phase de l'échantillon à chaque mesure. Dès l'instant où l'on choisit la méthode par impulsions, le niobium se présente plus favorablement que le vanadium parce que sa température critique est plus élevée d'environ $\sim 4^\circ\text{K}$, ce qui permet d'explorer une plus grande étendue du diagramme de phase supraconductrice champ-température (Les champs H_{c2} à $T = 0$ sont à peu près comparables dans Nb et V purs). Une autre raison du choix du niobium est simplement qu'il est intéressant d'étudier les mêmes types de phénomènes dans les deux seuls supraconducteurs intrinsèques de seconde espèce connus actuellement.

2/ Conditions fixées par la R.M.N.

La R.M.N. impose un compromis sur la pureté des échantillons.

Il faut qu'ils soient suffisamment petits pour ne pas être gêné par la profondeur de peau à la fréquence de Larmor : si l'on désire avoir $\ell \gg \xi_0$, au moins une dimension doit être de l'ordre de quelques microns.

La préparation d'échantillons de cette finesse s'accompagne nécessairement de pollution par des gaz comme l'oxygène et l'azote, dont il est difficile de se débarrasser ensuite, du moins pour ces dimensions. Les mesures R.M.N. faites jusqu'à présent (8,21-23), l'ont été pour $\ell \sim \xi_0$ ou $\ell < \xi_0$.

Initialement on envisageait d'utiliser du niobium en feuilles très fines, d'épaisseur 12μ , parcequ'il semblait possible d'en contrôler la pureté, plus que dans les poudres, généralement utilisées en R.M.N.

Dans l'échantillon en feuilles utilisé, le signal de R.M.N. diminue rapidement en-dessous de la transition. Les mesures d'impédance en radiofréquence (IV, § E) permettent de relier la perte du signal à un haut degré d'irréversibilité

magnétique, se traduisant par un écrantage du champ r.f. par des courants piégés à la surface. Au lieu d'engager un programme forcément long de recuit des feuilles, dont le résultat était incertain à priori, nous avons utilisé du niobium en poudre, le plus pur disponible, et présentant des effets de surface et de piégeage bien moindres que ceux mesurés dans les feuilles, aux fréquences utilisées. Ce choix entraîne un certain nombre de complications :

- Difficulté de la définition du champ démagnétisant, dans le cas d'un agrégat de particules de formes irrégulières (voir appendice 2).

- Difficulté de la mesure de la résistivité résiduelle (Ch. IV § A).

Enfin le choix du niobium en poudre nécessite de prendre certaines précautions dans la mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 (définition §A-1 de ce Ch.). Pour qu'elle soit correcte il faut :

- a) un bon rapport signal/bruit > 30 db pour atteindre une précision de $\pm 5\%$ sur T_1
- b) une saturation convenable de tout le spectre de résonance nucléaire. La première condition est remplie par le spin de l'isotope Nb^{93} , dont l'abondance est de $\sim 100\%$. Le spin de Nb^{93} est de $9/2$. La seconde condition peut être difficile à réaliser en cas d'élargissement de la raie, par exemple de nature quadrupolaire pour un spin $> 1/2$. La non saturation de la raie peut conduire à mesurer des T_1 plus courts que la valeur réelle⁽²⁴⁾. Or le Nb métal présente un élargissement de raie, dû à l'interaction entre le moment quadrupolaire de son spin avec les gradients de champ électrique créés par les défauts de symétrie cubique du réseau.

L'influence de la préparation de l'échantillon sur T_1 et sur la largeur de raie a été étudiée dans le cas du niobium par Butterworth⁽²⁵⁾ après une série de résultats préliminaires contradictoires⁽²⁶⁾. Nous les avons confirmés sur nos propres échantillons (II, § C-2). Les échantillons en feuille conduisent aux valeurs du temps de décroissance de la précession libre T_2^* les plus longues, donc les plus significatives du niobium pur. Le T_1 mesuré sur une poudre⁽²⁵⁾ était

toujours plus court, d'au moins 20%, que dans le cas des feuilles.

Un recuit semble complètement inefficace. Dans tous les cas (feuilles y compris) l'intensité du signal nucléaire est inférieure à 15% de celle que l'on devrait atteindre, compte tenu de toutes les transitions Zeeman du spin $9/2$ de Nb^{93} . Butterworth en avait conclu que seules les transitions entre les niveaux Zeeman $m = \pm 1/2$ sont observables.

Toutefois l'inconvénient des effets quadrupolaires parasites, en regard des effets d'irréversibilité magnétique, est suffisamment faible pour justifier dans notre cas l'utilisation systématique du niobium en poudre.

Description succincte des échantillons.

Les mesures dans l'état supraconducteur ont été faites sur deux échantillons de Niobium en poudre, que nous désignons par Nb (I) et Nb (II). Dans la nomenclature usuelle des supraconducteurs de seconde espèce, leur pureté les situe entre les limites "sale" et "propre". Leur analyse physique et leurs propriétés dans l'état supraconducteur sont décrites en détail dans le chapitre IV.

Deux autres échantillons, l'un plus "propre" Nb III (sous forme de feuille, décrit ci-dessus), l'autre plus "sale" Nb IV (en poudre) ont été utilisés dans quelques expériences pour établir des comparaisons avec Nb (I) et Nb (II).

CHAPITRE II

RELAXATION NUCLEAIRE SPIN-RESEAU DANS L'ETAT SUPRACONDUCTEUR

A - INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DE L'ETAT SUPRACONDUCTEUR SANS BANDE INTERDITE

B - THEORIES DU TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU T_1

1/ Cas B.C.S.

2/ Etat mixte au voisinage de HC_2

3/ Extension pour un paramètre d'ordre fini

C - RESULTATS DES MESURES DE T_1 DANS L'ETAT NORMAL ET SUPRACONDUCTEUR

1/ Conditions de mesure de T_1

2/ Mesures de T_1 dans l'état normal

3/ T_1 dans l'état supraconducteur

a/ Voisinage immédiat de la transition en température

b/ Analyse quantitative, dans la région de validité du réseau d'Abrikosov

c/ Relaxation loin de la transition

d/ Relaxation anormale près de T_{c0}

CHAPITRE II

Le paragraphe A est une introduction à la physique de l'état supraconducteur sans bande interdite, induit par un champ magnétique extérieur (état S.S.B.I.). Dans le paragraphe B on expose les lignes directrices des différentes théories du temps de relaxation spin-réseau T_1 dans l'état S.S.B.I.. On donne les raisons physiques des différences avec l'état B.C.S., et du rôle du "facteur de cohérence". Le paragraphe C est consacré aux résultats des mesures de T_1 , dans l'état normal et supraconducteur, l'essentiel portant sur le voisinage de la transition en présence d'un champ extérieur. On fait une analyse critique des conditions de mesure qui permet de conclure à la réalité physique des effets observés. La relaxation spin-spin fait l'objet d'un court paragraphe (§ D).

La comparaison détaillée (§ C-3) entre mesures et calculs du T_1 , conduit aux conclusions suivantes :

- Au voisinage de la transition en présence d'un champ extérieur, il y a bon accord entre les mesures et la théorie. Les mesures apportent une preuve de l'existence d'états excités de basse énergie, caractéristiques de l'état S.S.B.I.. Elles confirment bien les prédictions théoriques concernant le degré de "cohérence" de ces excitations. Pour des champs critiques suffisamment élevés l'accord quantitatif devient excellent à condition d'introduire une densité d'état effective dans l'état mixte inférieure à la densité d'état habituelle, dans l'état normal. Cette densité effective est la même que celle utilisée pour interpréter les expériences d'atténuation ultrasonore dans le niobium. Le vanadium présente la même particularité. Aucune explication physique satisfaisante n'a été donnée jusqu'à maintenant de la valeur réduite de cette densité d'état.

- Loin de la transition, et à bas champ, apparaît un comportement quasi-B.C.S. de la relaxation. Les mesures permettent une estimation de la valeur de la bande d'énergie interdite.

- A haute température, dans l'échantillon le plus pur, la comparaison entre T_1 mesuré et calculé (compte tenu de la valeur de la densité d'état effective fixée à basse température) conduit à mettre en évidence un mécanisme de relaxation supplémentaire, très efficace juste en dessous de la transition. Ce dernier fait suggère que la relaxation anormale pourrait être due aux fluctuations thermiques des vortex à la transition. Toutefois un calcul d'ordre de grandeur dans le cadre actuel de la théorie des fluctuations conduit à un effet beaucoup plus petit. On discute les modifications que l'on pourrait apporter à la théorie pour parvenir à un meilleur accord.

A - INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DE L'ETAT SUPRACONDUCTEUR SANS BANDE INTERDITE.

I/ La théorie B.C.S.⁽²⁷⁾, par son succès même, a conduit pendant un certain temps à faire accepter comme évident le fait que l'existence d'une bande interdite est une condition nécessaire à la supraconductivité. On sait maintenant qu'il n'en est rien. La voie qui a conduit à la mise en évidence de la S.S.B.I.I. (supraconductivité sans bande interdite) passe par un certain nombre d'étapes :

La première tentative d'explication microscopique de la supraconductivité fut faite par London. Il remarque qu'il est suffisant, pour obtenir la conductivité infinie et l'effet Meissner, qu'une fraction des électrons soit condensée dans un état de quantité de mouvement nulle. Les fonctions d'onde de cette fraction d'électrons ont une portée spatiale illimitée, et se comportent de manière rigide en présence d'un champ magnétique extérieur $H < H_c$. La supraconductivité, telle que nous l'explique l'intuition de London, est donc liée à l'existence d'un état quantique macroscopique ne pouvant pas être vidé d'un seul coup par une perturbation extérieure. La notion d'état quantique étendu est beaucoup plus générale que celle de bande d'énergie interdite, et c'est elle qui regroupe toutes les manifestations de la supraconductivité.

Il faut attendre quelques années après la théorie B.C.S. (1957) pour que l'intuition originale de London soit comprise dans sa généralité. Un progrès décisif est fait lorsque Gorkov⁽²⁸⁾ substitue à la bande d'énergie interdite Δ de B.C.S., le paramètre d'ordre $\Delta(r)$, qui peut varier dans l'espace, et qui n'a plus la signification d'un seuil d'énergie. Par ce moyen, on peut décrire des situations de plus en plus compliquées, en particulier celles où le champ magnétique varie rapidement à l'intérieur même de l'échantillon. A partir des techniques de calcul mises au point par Gorkov, les deux principaux cas de S.S.B.I. furent mis en évidence d'abord théoriquement puis expérimentalement : impuretés magnétiques, près de la concentration critique⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾, supraconducteurs de 2^e espèce au voisinage de HC_2 ⁽³¹⁾⁽³²⁾. C'est ce dernier cas qui nous intéresse maintenant.

2/ Toutes les grandeurs physiques mesurables sont liées au spectre des excitations élémentaires, ou à leur densité d'état. C'est donc ce spectre qu'il faut calculer en premier lieu. Dans un supraconducteur on ne peut plus décrire, comme dans l'état normal, les excitations élémentaires par des électrons ou des trous indépendants $|n\rangle$, $|m\rangle \dots$. Les nouvelles excitations ("Bogoliubons"⁽³³⁾) sont des combinaisons linéaires des états $|n\rangle$, $|m\rangle \dots$. Supposons que l'on puisse faire un calcul de perturbation en Δ , où Δ est le potentiel dû à l'existence de paires supraconductrices⁽³⁴⁾. Le calcul de perturbation à l'ordre le plus bas montre que les énergies perturbées ϵ_n , par rapport aux énergies ξ_n de l'état normal, sont données par

$$\epsilon_n = \xi_n + \sum_m \frac{|\langle n | \Delta | m^* \rangle|^2}{\xi_n + \xi_m} \quad (\text{II}, 1)$$

les énergies ϵ_n et ξ_n sont mesurées par rapport au niveau de Fermi. Les éléments de matrice $\langle n | \Delta | m^* \rangle$ sont absents dans l'état normal. Dans le cas B.C.S. où Δ est constant dans l'espace, $\langle n | \Delta | m^* \rangle = \Delta \delta_{nm}$ et $\epsilon_n = \xi_n + \frac{|\Delta|^2}{2\xi_n}$, expression qui diverge aux basses énergies d'excitation. Le calcul de perturbation n'est donc pas valable, et il

n'existe pas d'excitations élémentaires correspondant à une énergie inférieure à Δ .

La divergence est liée à l'existence de la règle de sélection $\langle n | m^* \rangle = \delta_{nm}$, dont on va voir qu'elle n'est pas toujours vérifiée.

Avant d'aborder ce cas, il est utile de savoir pourquoi la supraconductivité fait intervenir le couplage entre deux fonctions $|n\rangle$ et $|n^*\rangle$ complexes conjuguées l'une de l'autre. La réponse est immédiate dans le cas d'une matrice pure, où $|n\rangle$ est une onde plane de vecteur d'onde k et $|n^*\rangle$, l'onde de vecteur opposé $-k$. C'est la conséquence de l'hypothèse B.C.S. selon laquelle l'interaction attractive opère entre électrons de vecteurs d'onde opposés. Dans le cas d'un alliage, la réponse est moins triviale. Anderson⁽³⁵⁾, le premier, a rassemblé les éléments de la méthode correcte permettant de traiter, dans sa généralité, le cas dit "sale". Il montre que l'état condensé peut être constitué à partir des états propres de l'alliage lui-même, groupés deux à deux par interaction attractive (et non plus à partir d'ondes planes pures). Les nouveaux éléments de matrice de l'interaction attractive diffèrent peu de ceux de la matrice pure. D'autre part Anderson formule cette idée, sous une forme qui sera utilisée par la suite : la généralisation du concept de paire de Cooper, est, dans le cas de diffusions multiples par des impuretés (non magnétiques), la combinaison de deux états dont l'un est le transformé de l'autre par renversement du temps. L'opérateur K de cette transformation est tel que $K|n\rangle = |n^*\rangle$ et la règle de sélection ci-dessus se réécrit, de façon plus symétrique :

$$\langle n | K | m \rangle = \delta_{nm}$$

à condition que $\{K, \mathcal{H}\} = 0$.

L'introduction de l'opérateur renversement du temps dans les cas de S.S.B.I. n'est pas seulement un artifice commode pour donner un nom à la transformation d'une fonction d'onde en sa complexe conjuguée. Il donne parfois une image physique des phénomènes.

Prenons le cas d'un supraconducteur de seconde espèce, en présence d'un champ magnétique, au voisinage de H_{c2} . Alors $\{K, \mathcal{H}\} \neq 0$ et $\langle n|K|m \rangle \neq \delta_{nm}$ ce qui supprime la singularité à $\xi_n = \xi_m$: une paire $(|n\rangle, |n^*\rangle)$ n'est plus stable, parce que le champ magnétique provoque un mélange des états $|n\rangle$ avec d'autres états, $|m\rangle \neq |n\rangle$. De même le spectre de puissance de l'opérateur K , qui permet de calculer les énergies ϵ_n , donc la densité d'état, a maintenant une largeur finie. En d'autres termes la transformée de Fourier de ce spectre de puissance tend vers 0 avec un certain temps caractéristique τ_K qu'on interprète ci-dessous. La transformée de Fourier* du spectre de K est la fonction de corrélation $\langle K^+(0) K(t) \rangle$ où $\langle \rangle$ désigne la moyenne sur les états à un électron du niveau de Fermi. Plus généralement, si Δ n'est pas constant dans l'espace, les fonctions de corrélation qui interviennent⁽³⁴⁾ sont du type :

$$f(r_1, r_2, t) = \langle \delta\{r(t) - r_1\} K(t) K^+(0) \delta\{r(0) - r_2\} \rangle \quad (\text{II}, 2)$$

Toutes les distances caractéristiques du supraconducteur (ξ, λ) étant grandes devant k_F^{-1} on peut traiter l'opérateur $K(t)$ dans l'approximation classique : $\frac{1}{i} \frac{dK}{dt} = \{\mathcal{H}, K\} = 2i A \cdot p K$ où A est le potentiel vecteur. Soit :

$$K(t) = K(0) \exp\left\{\frac{2ie}{c} \int_{r(0)}^{r(t)} A \cdot dl\right\} \quad (\text{on fait } \hbar=1) \quad (\text{II}, 3)$$

Tout le problème se réduit au calcul de la fonction de corrélation du facteur de phase $e^{i\phi}$, où $\phi = \frac{2ie}{c} \int_0^t A \cdot dl$. On est ramené à un problème de propriété de transport dans l'état normal.

La vitesse avec laquelle $e^{i\phi}$ varie dans le temps va dépendre de deux facteurs :

* Il y a une parenté intime entre ce problème et le cas général d'un phénomène aléatoire : dans ce dernier cas le théorème de Wiener-Khintchine établit une relation de transformée de Fourier entre le spectre de puissance et la fonction de corrélation du phénomène (voir C. Kittel - éléments de physique statistique).

a) Prenons le cas où il existe un réseau de vortex, près de H_{c2} . Au cours de la trajectoire de $r_2 = r(0)$ à $r_1 = r(t)$, la phase va varier chaque fois qu'un vortex sera traversé*. Si la trajectoire est suffisamment longue, la modulation de la phase par les vortex tendra à annuler f .

b) D'autre part (II,2) est une somme sur toutes les trajectoires possibles entre r_2 et r_1 .

Dans une matrice pure, il n'y en a qu'une seule. Dans un système "sale", un grand nombre de trajectoires est possible, et chaque trajectoire conduit à une variation différente du facteur $e^{i\phi}$. Les diffusions multiples sur les impuretés, contribuent donc aussi à décroître la fonction f au cours du temps. Lorsque le système est suffisamment "sale", c'est le mécanisme b) qui détermine la forme de la décroissance de la fonction de corrélation⁽³¹⁾ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle K^+(0) K(t) \rangle = \exp(-t/\tau_K) \quad (\text{II},4)$$

avec

$$\frac{1}{\tau_K} = 2\pi \frac{v_F \ell}{3} \frac{H_{c2}(T)}{\phi_0} \quad (\text{II},5)$$

ℓ est le libre parcours moyen électronique; τ_K , le temps d'amortissement de la fonction de corrélation, est d'autant plus court que le champ extérieur est plus élevé : à haut champ, c'est-à-dire pour une densité de vortex importante, les déphasages . . . sont rapides.

Si l'on revient maintenant au spectre d'énergie de l'opérateur K , d'après (II,4) c'est une lorentzienne, de largeur $1/\tau_K$: la présence conjuguée d'un champ extérieur $\sim H_{c2}$ et d'impuretés tend à détruire une paire ($|n\rangle$, $K|n\rangle$) en mélangeant $|n\rangle$ (ou $K|n\rangle$) avec les états voisins $|m\rangle$, d'énergie $|\xi_m - \xi_n| \sim \frac{1}{\tau_K}$.

* La phase varie de 2π pour un tour complet autour d'un vortex.

$1/\tau_K$ est donc l'énergie de destruction de paires par le champ extérieur. L'échelle d'énergie des excitations élémentaires est donnée, non plus par la bande interdite Δ_{BCS} , mais par $1/\tau_K$.

B - THEORIES DU TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE SPIN-RESEAU.

On commence par rappeler (§ 1) le sens physique d'une mesure de relaxation nucléaire dans un supraconducteur en prenant l'exemple connu de la situation en champ nul (cas B.C.S.).

On passe ensuite au cas d'un supraconducteur de seconde espèce dans l'état mixte, au voisinage de H_{c2} . Dans le paragraphe 2 on expose les lignes du calcul pour un paramètre d'ordre infiniment petit ; la discussion physique de ce cas est approfondie dans la limite "sale". Le paragraphe 3 est consacré à la technique de calcul utilisée pour traiter le cas général d'un paramètre d'ordre fini. L'objet des paragraphes 2 et 3 est en particulier d'exposer les différentes approximations faites.

1/ Taux de relaxation dans le cas d'un supraconducteur pour lequel on peut définir une bande interdite (cas B.C.S.).

L'expression générale (I,3) du taux de relaxation $1/T_1$ fait ressortir deux aspects. Premièrement, le comportement des électrons est ramassé dans la fonction de corrélation du spin $\langle s(r,0).s(r,t) \rangle$. Comme les électrons supraconducteurs ont une "cohérence de spin", cette fonction sera différente de celle dans l'état normal. Deuxièmement, on fait la moyenne sur les états électroniques occupés. Donc la densité d'état $N(\epsilon)$ des excitations élémentaires doit intervenir. Or celle-ci est violemment perturbée au voisinage du niveau de Fermi puisqu'il y a un empilement d'états juste au-dessus de la bande interdite Δ_{BCS} (figure 3a). Ces deux aspects fondamentaux sont mieux explicités dans la forme de $\frac{1}{T_1}$ suivante⁽⁵²⁾ :

$$R_S = \frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1N}} 2 \int_{\Delta_{BCS}}^{\infty} d\varepsilon \frac{N^2(\varepsilon)}{N_0^2} \left(1 + \frac{\Delta_{BCS}^2}{2}\right) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \quad (II,6)$$

T_{1N} et T_{1S} sont les temps de relaxation respectivement dans l'état normal et supraconducteur ; l'énergie ε est comptée à partir du niveau de Fermi. $(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})$ est reliée à la fonction de Fermi f par la relation :

$$-kT \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = f(\varepsilon) \{1 - f(\varepsilon)\} \quad (II,7)$$

(II,6) présente une analogie évidente avec l'expression (I,2') donnant $1/T_{1N}$, que l'on peut réécrire :

$$R_N = \frac{1}{T_{1N}} \propto \int_0^{\infty} d\varepsilon N_0^2(\varepsilon) f(\varepsilon) \{1 - f(\varepsilon)\} = kTN_0^2$$

Toutefois, dans (II,6), intervient le "facteur de cohérence" $1 + \frac{\Delta_{BCS}^2}{2}$, dont la nécessité a été mentionnée plus haut. Son sens physique résulte du point de départ même de la théorie B.C.S. : il existe une interaction attractive entre électrons, telle que ceux-ci se groupent en paires de vecteurs d'onde et de spins antiparallèles $(k\uparrow, -k\downarrow)$. Dans l'état normal, la transition $k\uparrow \rightarrow k'\downarrow$ qui permet d'échanger de l'énergie Zeeman avec un noyau, est complètement indépendante de la transition $-k\downarrow \rightarrow -k'\uparrow$. Dans l'état supraconducteur, au contraire, la cohérence des paires conduit à une interférence entre ces deux transitions. L'interférence est constructive dans le cas de l'interaction hyperfine, parce que celle-ci est de nature électromagnétique. Une interaction d'un autre type, comme celle avec les phonons acoustiques, peut conduire à une interférence destructive (expériences d'atténuation ultrasonore). Dans le premier cas le facteur de cohérence reste fini sur tout le domaine d'intégration, dans (II,6) (la figure 3a montre qu'il est compris entre 1 et 2), si bien que $1/T_{1S}$ diverge à la transition comme le carré de la densité d'état :

$$N_{BCS}^2(\varepsilon) = N_0^2 \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 - \Delta_{BCS}^2} \quad (II,8)$$

Dans le second cas (ex : atténuation ultrasonore), le facteur de cohérence s'annule quand $\epsilon \rightarrow \Delta_{\text{BCS}}$, de manière à empêcher la divergence

C₁ [En résumé, dans le cas B.C.S., ou dans tout autre modèle faisant l'hypothèse d'une bande interdite, le facteur de cohérence intervient essentiellement par le fait qu'il est non nul pour $\epsilon = \Delta_{\text{BCS}}$. Il y a toujours une singularité à la transition où la pente de R_S en fonction de la température est infinie. Loin de la transition, à basse température, le terme de Boltzmann devient dominant dans l'intégrale de (II,6) et T_1 croît comme $\exp\{\Delta_{\text{BCS}}/kT\}$ quand $T \rightarrow 0$. Dans la suite, ce type de loi exponentielle sera désigné sous le nom de "loi B.C.S."

2/ Etat mixte au voisinage de H_{c2} . Paramètre d'ordre infiniment petit

- Dans ce paragraphe, on traite d'abord la limite "sale", pour laquelle les résultats, mis sous forme analytique, permettent une discussion physique de la relaxation nucléaire dans l'état S.S.B.I., en particulier du point de vue des effets de cohérence. On aborde ensuite le cas d'un libre parcours moyen électronique arbitraire.

La méthode, exposée au paragraphe A.2, consistant à inclure le caractère antisymétrique de l'interaction entre champ magnétique et paires supraconductrices dans l'opérateur K, a été utilisée par De Gennes⁽³¹⁾ pour calculer la densité d'état des états excités dans la limite "sale". Cyrot l'emploie pour calculer les effets dissipatifs (atténuation ultrasonore et relaxation nucléaire) et la conductivité thermique⁽¹¹⁾. Ces premiers calculs ne sont valables que tout près du champ critique H_{c2} , parce qu'ils utilisent un développement en série de puissances du paramètre d'ordre, limité à l'ordre le plus bas.

Le résultat obtenu par Cyrot⁽³⁶⁾ pour $R_S = 1/T_{1S}$ a l'avantage de se présenter sous forme analytique, à cause des simplifications intervenant dans la limite "sale". La forme ressemble beaucoup à l'expression B.C.S. (II,6).

$$R_S = \frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1N}} 2 < \int_0^\infty d\varepsilon \left\{ \frac{N^2(r, \varepsilon) + M^2(r, \varepsilon)}{N_0^2} \right\} \left(- \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \quad (II,9)$$

<> indique la moyenne spatiale, le paramètre d'ordre variant dans l'espace à cause de la structure en vortex. $M^2(r, \varepsilon)$ joue un rôle équivalent au facteur de cohérence introduit dans le cas B.C.S. (§ 1). En utilisant les expressions de $N(r, \varepsilon)$ et de $M(r, \varepsilon)$ calculées dans la limite "sale" (31)(11), à l'ordre le plus bas du paramètre d'ordre $\Delta(r)$:

$$(N=1) \left\{ \begin{aligned} \frac{N(r, \varepsilon)}{N_0} &= 1 + 2 |\Delta(r)|^2 \tau_K^2 \frac{(2\varepsilon \tau_K)^2 - 1}{\{1 + (2\varepsilon \tau_K)^2\}^2} \end{aligned} \right. \quad (II,10)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{M(r, \varepsilon)}{N_0} &= \Delta(r) \frac{2\varepsilon \tau_K^2}{1 + (2\varepsilon \tau_K)^2} \end{aligned} \right. \quad (II,11)$$

On peut mettre (II,9) sous la forme :

$$R_S = \frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1N}} \{1 + 4 < |\Delta(r)|^2 > \tau_K^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2(2\varepsilon \tau_K)^2 - 1}{\{1 + (2\varepsilon \tau_K)^2\}^2} \left(- \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \} \quad (II,12)$$

où $1/\tau_K$ est le paramètre d'échelle d'énergie de la théorie de S.S.B.I., défini par (II,5). D'après (II,5) $1/\tau_K$ varie avec T comme $H_{c2}(T)$. Le signe de $\frac{1}{T_{1S}} - \frac{1}{T_{1N}}$ va dépendre de $1/\tau_K$, c'est-à-dire de T , par l'intermédiaire de la fonction

$$t(\varepsilon, \tau_K) = \frac{2(2\varepsilon \tau_K)^2 - 1}{\{1 + (2\varepsilon \tau_K)^2\}^2} \quad (II,13)$$

car $(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon})$ est toujours > 0 .

- A basse température, $t(0, \tau_K) = -1$ et $R_S < R_N$, comme on peut le voir sur la figure (3d). Plus précisément, comme $\frac{1}{\tau_K} \rightarrow \Delta_{BCS}$ quand $T \rightarrow 0$

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = -4 \frac{< |\Delta(r)|^2 >}{\Delta_{BCS}^2} < 0 \quad (II,14)$$

Donc

$$\boxed{T_{1S} > T_{1N}} \quad (II,14)$$

A haute température, la fonction $t(\epsilon, \tau_K)$ est positive sur la plus grande partie du domaine d'intégration (figure 3c) et $R_S > R_N$.
Au voisinage de T_{c_0} ,

$$\frac{1}{\tau_K} = \frac{8k_B}{\pi} (T_{c_0} - T) \quad (II,15)$$

et

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = \frac{\pi^2}{38k_B T_{c_0} (T_{c_0} - T)} \langle |\Delta(r)|^2 \rangle > 0 \quad (II,16)$$

Donc

$$\boxed{T_{1S} < T_{1N}}$$

Les figures (3b-d) montrent que la forme de la densité d'état $N(r, \omega)$, en particulier la présence d'une densité finie à $\epsilon = 0$, et le fait que l'échelle des énergies soit $\frac{1}{\tau_K}$, détermine ce type de comportement en température.

Rôle du facteur de cohérence M^2 :

Il intervient par le facteur 2 qui multiplie $(2\epsilon \tau_K)^2$ dans le numérateur de $t(\epsilon, \tau_K)$ (formule (II,13)).

La figure (3b) montre la différence introduite par ce facteur entre la fonction $t(\epsilon, \tau_K)$ et la fonction

$$v(\epsilon, \tau_K) = \frac{(2\epsilon \tau_K)^2 - 1}{\{1 + (2\epsilon \tau_K)^2\}^2} \quad (II,17)$$

qui mesure la simple variation de la densité d'état quand on passe dans l'état supraconducteur (voir formule (II,10)). Les excitations de basse énergie ($\epsilon \ll \frac{1}{2\sqrt{2}\tau_K}$), n'ont aucune propriété de cohérence, tandis que ces propriétés jouent par un facteur ~ 2 pour $\epsilon \geq \frac{1}{\tau_K}$, c'est-à-dire pour les excitations élémentaires de haute énergie.

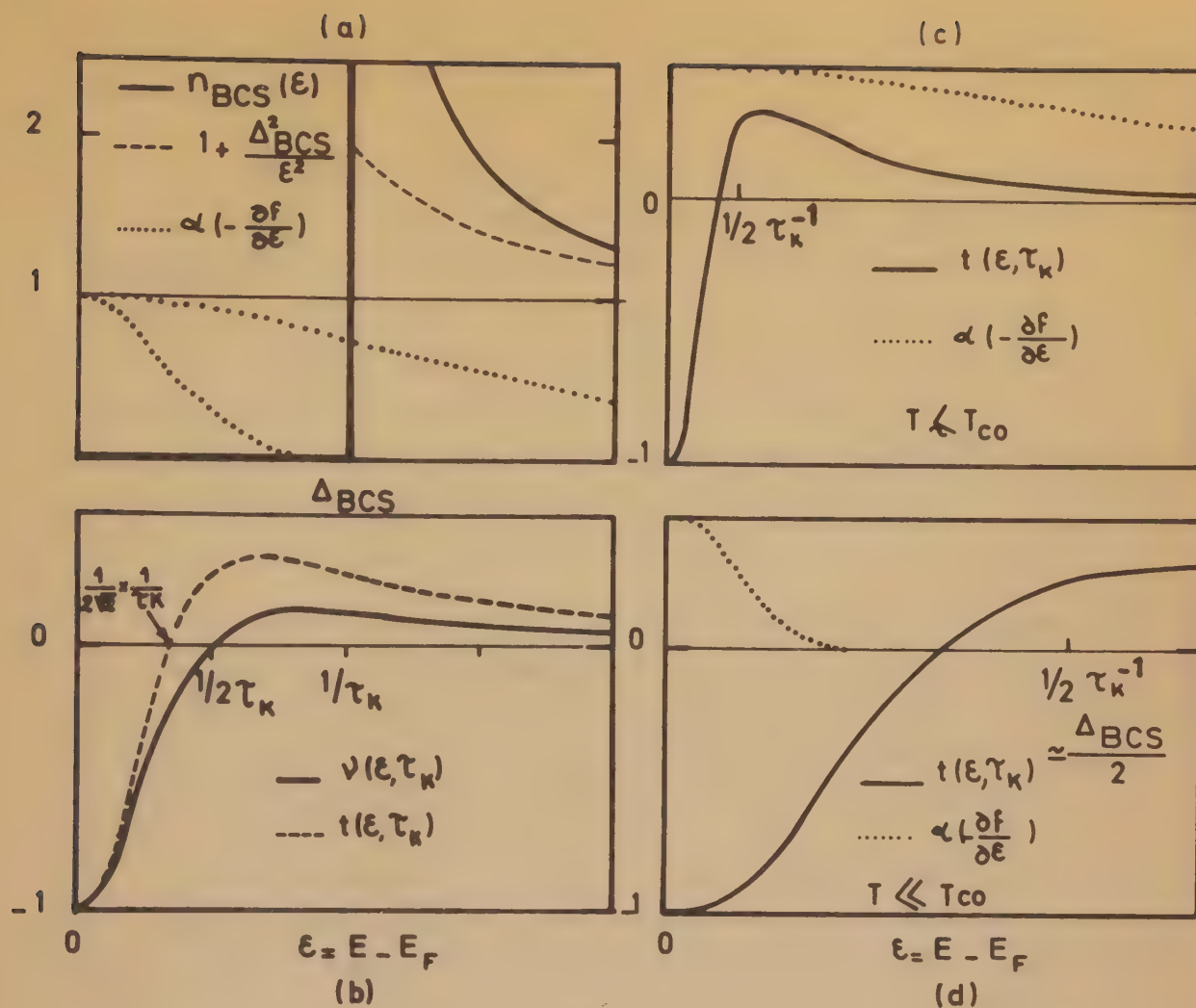


Figure 3 : (a) Cas B.C.S. : — $n(\epsilon)$, ---- facteur de cohérence $1 + \Delta_{\text{BCS}}^2/\epsilon^2$,
 facteur de Boltzman $(-\partial f/\partial \epsilon)$ à basse et haute températures.

(b) Fonctions — $v(\epsilon, \tau_K)$
 --- $t(\epsilon, \tau_K)$

(c) Fonctions — $t(\epsilon, \tau_K)$
 ... facteur de Boltzman $(-\partial f/\partial \epsilon)$ au voisinage de T_{co} .

(d) Fonctions — $t(\epsilon, \tau_K)$
 ... facteur de Boltzman $(-\partial f/\partial \epsilon)$ à basse température.

Cette remarque conduit à l'interprétation suivante du rôle du facteur de cohérence :

- A basse température, la figure (3d) montre que seules les excitations de basse énergie interviennent. Basse température signifie champ voisin de $H_{c2}(0)$, puisque l'on se trouve toujours à la transition. Dans ces conditions, le mécanisme de destruction des paires par le champ extérieur a son efficacité maximum. Les excitations élémentaires qui contribuent à la relaxation nucléaire, ne semblent avoir aucun souvenir de la cohérence des paires. Celles qui ont gardé ce souvenir, c'est-à-dire celles dont l'énergie est $\geq \frac{1}{\tau_K} = \Delta_{BCS}$ ne sont pas "vues" par les noyaux.

- Au voisinage de T_{c0} , au contraire, la figure (3c) montre que les noyaux sont relaxés par des excitations presque toutes "cohérentes". Ceci contribue par un facteur voisin de 2 dans la valeur de $1/T_{1S}$. On peut donner un argument général (Friedel) pour montrer que les excitations à haute énergie sont quasi-B.C.S.:

Aux énergies élevées, correspondent les temps courts (théorème de Wiener-Khintchine signalé au § A.2), pour lesquels les électrons n'ont pas le temps de diffuser loin, et de subir les déphasages multiples qui détruisent les paires. Les excitations élémentaires de haute énergie sont donc localisées dans l'espace et se comportent comme des excitations de type B.C.S..

- Enfin, la figure (3b) montre que M^2 intervient dans la valeur de la température pour laquelle se fait le passage entre le régime basse température ($T_{1S} > T_{1N}$) et haute température ($T_{1S} < T_{1N}$). Cyrot a calculé que cette température est de $0,6 T_{c0}$ dans la limite "sale" (36).

Pour conclure, le calcul de Cyrot permet de dégager les aspects suivants : l'existence d'une densité d'état finie au niveau de Fermi, dans l'état S.S.B.I., conduit à une variation caractéristique de $\frac{R_S - R_N}{R_N}$ juste en-dessous de la transition. Le facteur de

cohérence, dont l'effet va croissant avec T , détermine la température ($= 0,6 T_{c_0}$) pour laquelle la variation de $\frac{R_S - R_N}{R_N}$ passe d'un signe négatif ($T_c(H) < 0,6 T_{c_0}$) à un signe positif ($T_c(H) > 0,6 T_{c_0}$).

- Cas général, où le libre parcours moyen peut prendre une valeur arbitraire.

Les calculs qui suivent ceux de Cyrot⁽³⁶⁾ portent sur la limite propre⁽³⁷⁾. Ils butent sur une difficulté mathématique consistant en une divergence logarithmique de la densité d'état aux faibles énergies. Cette divergence joue un rôle d'autant plus important que la température est plus basse, et fait décroître le taux de relaxation nucléaire en $\log T$ quand $T \rightarrow 0$. Elle est liée à la propriété suivante de la limite propre : pour les trajectoires parallèles au champ extérieur (trajectoires qui ont un sens puisqu'elles ne sont pas interrompues par diffusion sur une impureté) l'expression (II,3) montre que la phase de l'opérateur $K(t)$ n'est pas modulée. Les états excités qui suivent ces trajectoires sont donc de type B.C.S..

Toutefois des calculs ultérieurs⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾, pour un libre parcours moyen ℓ arbitraire, ont montré que la singularité disparaît pour ℓ fini, même très grand.

Le calcul de R à l'ordre le plus bas (limité au terme Δ^2) a été étendu à toute valeur de ℓ par Eppel, Pesch et Tewordt⁽⁴⁰⁾.

Dans tous ces calculs, la différence $R_S - R_N$ entre les taux de relaxation dans l'état supraconducteur et dans l'état normal est limitée au premier terme du développement en puissances du paramètre d'ordre :

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = p_\Delta(t, \lambda) \frac{\Delta^2}{\Delta_{BCS}^2} \quad (\text{II}, 18)$$

où $\Delta^2 = \langle |\Delta^2(r)| \rangle$ ($\langle \rangle$ désigne la moyenne spatiale), t la température réduite T/T_{c_0} , et λ le paramètre réduit de H.W.⁽⁴¹⁾. $\lambda = 0,882 \xi_0 / \ell$.

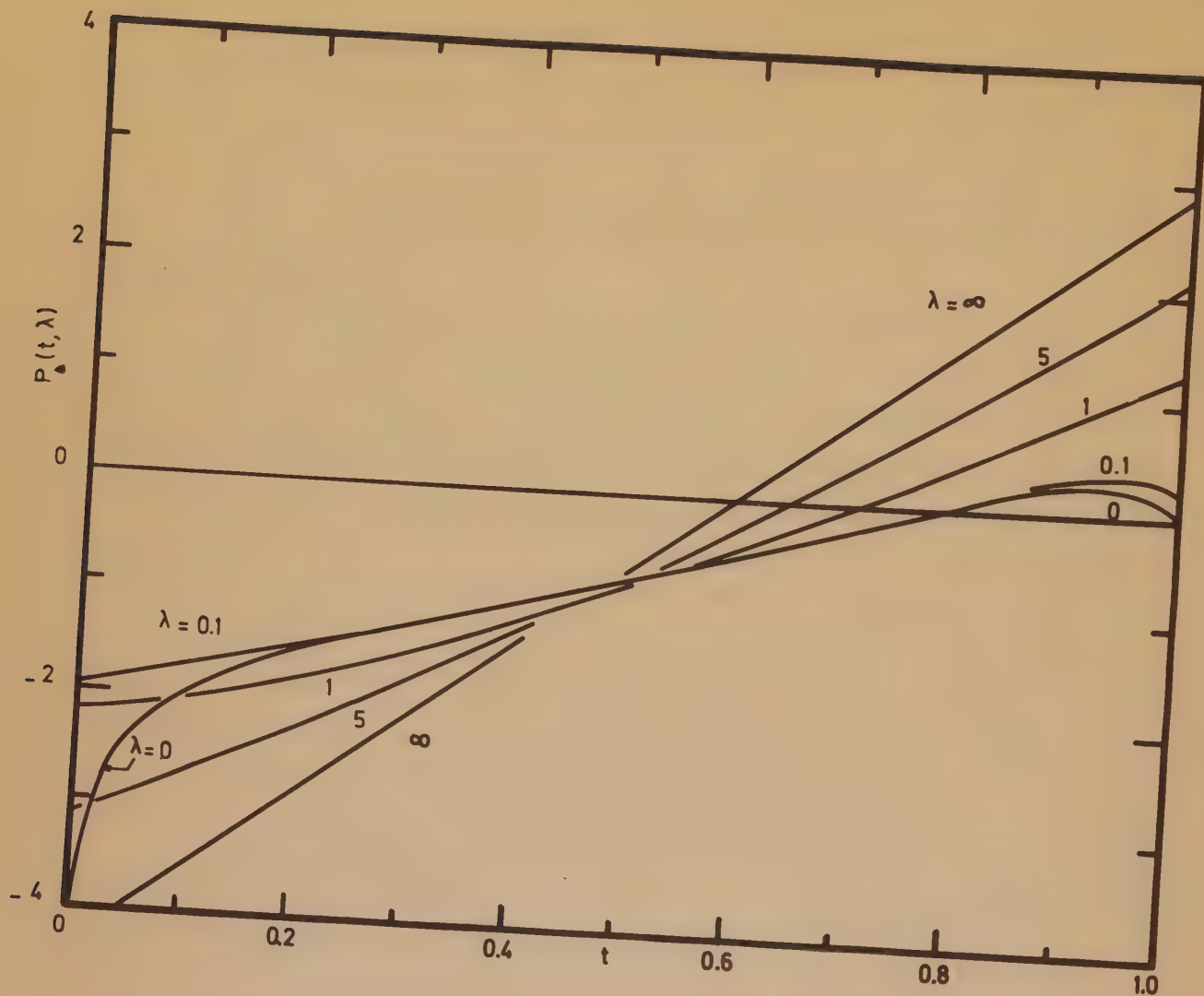


Figure 4 : paramètre $p_{\Delta} = d \left[\frac{R_S - R_N}{R_N} \right] / d \left[\Delta^2 / \Delta_{BCS}^2 \right]$ en fonction de $t = T/T_{CO}$ pour différentes valeurs du paramètre λ de H.W.

L'expression (II,18) est voisine de (II,12) et indique de nouveau que la variation du taux de relaxation à la transition présente une pente finie p_{Δ} , alors que dans le cas B.C.S. elle présente une singularité.

Dans une expérience, ce sont les variations à la transition en champ ou en température que l'on mesure. La transition étant du second ordre, Δ^2 est proportionnel à $H_{c2} - H$ ou $T_c(H) - T$, où $T_c(H)$ est la température de transition en présence du champ H . Dans la limite sale, Maki⁽⁴²⁾ a mis Δ^2 sous la forme : (avec $\chi = 1$)

$$\Delta^2(T) = \frac{H_{c2}(T) - H}{\beta(2\kappa_2^2(T) - 1)} \frac{ec}{\sigma} \frac{k_B T}{\psi_1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T} \frac{1}{\tau_K}\right)} \quad (\text{II},19)$$

où $\psi_1(x) = \sum_{n=0}^{\infty} 1/(n+x)^2$. Le coefficient $\beta(2\kappa_2^2(T) - 1)$ est défini dans l'appendice 1. σ est la conductivité. Pour écrire Δ^2 en fonction de $T_c(H) - T$, il suffit d'utiliser la relation, valable à la transition :

$$H_{c2}(T) - H = (T_c(H) - T)(dH_{c2}/dT)_{T_c(H)} \quad (\text{II},20)$$

La forme en Δ^2 de (II,18) (ou en $H_{c2}(T) - H$, ou en $T_c(H) - T$) est une propriété assez générale de la variation d'un grand nombre de grandeurs physiques à la transition dans l'état mixte. On peut citer ainsi la conductivité thermique⁽⁴³⁾ et l'atténuation ultrasonore⁽⁴⁴⁾. On peut dire de façon imagée que Δ^2 est proportionnel à la petite fraction d'électrons qui se condensent en-dessous de la transition et qui modifient ainsi les grandeurs physiques mesurées.

Revenons au cas de la relaxation nucléaire. La pente $p_{\Delta}(t, \lambda)$, calculée à partir de la référence⁽⁴⁰⁾ est portée sur la figure 4, en fonction de t , pour diverses valeurs de λ . $p_{\Delta}(t, \infty)$ se confond avec la courbe calculée par Cyrot⁽³⁶⁾. La figure 4 fait apparaître que :

- Lorsque $\lambda \neq 0$ la singularité en $\text{Log } T$ disparaît*.

*Les premières interprétations⁽²¹⁾⁽²²⁾ des expériences à basse température sur le niobium (Nb(I)) étaient donc incorrectes. L'interprétation correcte est possible, avec une valeur λ finie, comme nous le montrons au § C.3.

- Pour $1 < \lambda < \infty$, $p_{\Delta}(t, \lambda)$ est peu sensible à λ . Toute l'interprétation physique, dans la limite sale, du signe de la pente en fonction de t reste valable.

L'utilisation des calculs arrêtés à l'ordre Δ^2 est limitée pour deux raisons. La première est de nature expérimentale :

On ne mesure pas directement p_{Δ} mais $p_T = \frac{d}{dT} \left(\frac{R_S - R_N}{R_N} \right)_H$ (ou $p_H = \frac{d}{dH} \left(\frac{R_S - R_N}{R_N} \right)_T$). On en déduit ensuite p_{Δ} à partir de (II,19) et (II,20). A cause de la non-linéarité réellement observée de $R_S(T)$, ainsi que des erreurs de mesure, la détermination expérimentale de p_T est délicate, surtout près de T_{c0} où T_1 varie rapidement avec T .

La deuxième raison est de principe : Maki⁽⁴⁵⁾ a montré que, dans la limite pure, la contribution à la densité à l'ordre Δ^4 diverge encore plus fortement qu'à l'ordre Δ^2 . Pour remédier à ce défaut de la théorie par développement en série de puissances de Δ , Brandt et al⁽³⁹⁾ ont refait les calculs, sans supposer que Δ^2 est infiniment petit. C'est cette théorie que nous avons utilisée dans l'analyse quantitative des résultats expérimentaux (§ C.3). Elle présente l'avantage de permettre une comparaison directe de la variation calculée de T_1 (courbure y compris) avec les mesures.

3/ Extension pour un paramètre d'ordre fini.

On présente maintenant le calcul de T_1 , fait par Pesch⁽⁴⁷⁾, en utilisant la méthode mise au point par le groupe de Hamburg pour calculer la densité d'état⁽³⁹⁾. Il part des approximations suivantes

- $|\Delta(r)|^2$ et $H(r)$ sont remplacés par $\langle |\Delta|^2 \rangle$ et $\langle H \rangle$, leurs moyennes spatiales. Par contre la variation spatiale de la phase de $\Delta(r)$ est prise en compte. Le domaine de validité de cette approximation est beaucoup plus étendu que celui des calculs du § 3 précédent, puisqu'aucune limitation n'est imposée à Δ^2 .

- Le système de vortex est représenté par la solution d'Abrikosov (Appendice 1) qui sert de base à la représentation spatiale des différentes fonctions intervenant dans le calcul.

Brandt et al⁽³⁹⁾ montrent que la première approximation impose la même restriction que la seconde. Ils estiment qu'elles sont justifiées dans le domaine de linéarité en H_{c2} -H de la courbe d'aimantation. Ce point est discuté au § C.3.

Bien qu'en toute rigueur, la méthode ne soit complètement justifiée qu'au voisinage de H_{c2} , nous verrons que, au moins à basse température, c'est-à-dire pour des champs voisins de $H_{c2}(0)$, son domaine de validité est assez étendu.

Dans l'état mixte, le taux de relaxation peut s'écrire⁽⁴⁷⁾ sous une forme voisine de celle trouvée par Cyrot à la transition (formule II,9).

$$R_S = \frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1N}} \frac{2}{k_B T} \int_0^\infty d\omega f(\omega) \{1-f(\omega)\} \left\{ \left(\frac{N(\omega)}{N_0} \right)^2 + d^2 \left(\frac{M(\omega)}{N_0} \right)^2 \right\} \quad (\text{II}, 21)$$

On reconnaît le facteur de Boltzmann habituel, le terme de densité d'état $N(\omega)^2$ et le facteur de cohérence $M(\omega)^2$ multiplié par un coefficient d. $N(\omega)$, $M(\omega)$ et d dépendent de Δ , H et ℓ (le libre parcours moyen), et Δ lui-même dépend de H, ℓ et T. Les fonctions N, M et d sont calculées numériquement.

La suite du paragraphe est purement technique et décrit les variables réduites utilisées dans la résolution des différentes équations au cours du calcul numérique. Sa lecture n'est pas nécessaire pour la compréhension du § C.3 où sont donnés les principaux résultats physiques.

La théorie microscopique utilise des paramètres comme la vitesse de Fermi v_F qui ne sont pas directement mesurables. H.W.⁽⁴¹⁾ ont noté cette difficulté et ont présenté leurs résultats théoriques sous forme non dimensionnelle, en utilisant des grandeurs physiques de l'état supraconducteur pour déterminer des valeurs effectives de ces

paramètres. Le calcul est self-consistent de ce point de vue. On utilise ces variables réduites, et quelques autres :

$$\left\{ \begin{array}{l} h_e = 2eH(v_F/2\pi T_{c_0})^2 = 0,5807 H/\kappa_0 H_c(0) \quad (II,22) \\ h_e = h_{c2} \text{ pour } H_e = H_{c2} \\ t = T/T_{c_0} \\ \lambda = v_F/2\pi T_{c_0} \ell = 0,882 \xi_0/\ell \quad (II,23) \\ \delta = \Delta/2\pi T_{c_0} \quad (II,24) \end{array} \right.$$

T_{c_0} et $H_c(0)$ sont la température et le champ thermodynamique critiques à $T = 0$. κ_0 est le paramètre G.L. du niobium pur. ξ_0 est la longueur de cohérence B.C.S.. L'unité réduite d'énergie est :

$$x = \frac{1}{\pi h_e^{1/2}} \left(\frac{\omega}{T_{c_0}} \right) \quad (II,25)$$

Pour le taux de diffusion, c'est :

$$y = \frac{\lambda}{h_e^{1/2}} \quad (II,26)$$

Enfin, on introduit un paramètre d'ordre réduit :

$$d = \frac{\delta}{h_e^{1/2}} \quad (II,27)$$

A l'aide de ces variables, le taux de relaxation s'écrit :

$$\frac{R_S}{R_N} = a \int_0^\infty dx \operatorname{sech}^2(ax) \left\{ \frac{N_S^2(x,y,d) + M^2(x,y,d)}{N_0^2} \right\} \quad (II,28)$$

où $a = \pi h_e^{1/2}/2t$. On a utilisé la relation :

$$f(Z) \{1-f(Z)\} = \frac{1}{4ch^2(Z)} = \frac{1}{4} \operatorname{sech}^2(Z)$$

Le calcul de (II,28) peut être fait directement à partir des expressions de N_S/N_0 et M/N_0 calculées par Brandt⁽⁴⁶⁾ et Pesch⁽⁴⁷⁾. Ces deux grandeurs sont fonctions du paramètre d'ordre, qu'il faut maintenant calculer. On utilise pour cela les calculs de Maki⁽⁴²⁾ et de Eilenberger⁽⁴⁸⁾ qui écrivent Δ^2 sous la forme :

$$\Delta^2 = - \frac{M H_{c2}}{(\partial E_0 / \partial h) h_{c2}} \quad (\text{II},29)$$

où M est l'aimantation, et E_0 une valeur propre correspondant à la solution dans un milieu de dimensions infinies des équations G.L., $H_{c2}(t, \lambda)$ étant déterminé par la condition $E_0(h_{c2}, t, \lambda) = 0$. De plus

$$E_0(h, t, \lambda) = N'_0 \left\{ \operatorname{Log} t + 2 \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2v+1} - \frac{(t/h^{1/2}) J(\alpha_v)}{1 - (\lambda/h^{1/2}) J(\alpha_v)} \right) \right\} \quad (\text{II},30)$$

où

$$J(x) = 2 \int_0^{\infty} dW \exp(-W^2) \operatorname{Arctg}(xW) \quad (\text{II},31)$$

et

$$\alpha_v = h^{1/2} / \{(2v+1)t + \lambda\} \quad (\text{II},32)$$

Il n'y a pas de raison évidente pour que N'_0 soit différent de N_0 . Toutefois Kagiwada et al⁽⁴⁴⁾ ont montré qu'il était nécessaire d'introduire $n_0 = N'_0/N_0$ comme paramètre ajustable, si l'on veut obtenir un accord complet avec les expériences. En fait n_0 est le seul paramètre ajustable du problème.

Après différentiation de (II,30), et en reportant dans (II,29)

$$\Delta^2 = \frac{(-4\pi M) H_{c2}(T)}{4\pi N'_0 S(t, \lambda)} \quad (\text{II},33)$$

avec

$$S(t, \lambda) = \frac{1}{N'_0} \left(h \frac{\partial E_0}{\partial h} \right)_{h_{c2}} = \frac{t}{h_{c2}^{1/2}} \left\{ \sum_v \frac{J - \alpha_v (\partial J / \partial \alpha_v)}{\{1 - (\lambda/h^{1/2}) J\}^2} \right\}_{h_{c2}} \quad (\text{II},34)$$

On peut alors calculer le paramètre d'ordre réduit δ par (II,24)

$$\delta^2 = \frac{1}{4\pi N_0} \left[\frac{H_c(0)}{2\pi T_{c0}} \right]^2 \left[\frac{H_{c2}(t)}{H_c(0)} \right]^2 \frac{(-4\pi M)}{H_{c2}(T)} S^{-1}(t, \lambda) \quad (\text{II},35)$$

En utilisant l'équation (II,9), δ^2 s'écrit :

$$\delta^2 = \frac{1}{12\pi n_0} \left[\frac{H_{c2}(T)}{H_c(0)} \right]^2 \frac{(-4\pi M)}{H_{c2}(T)} S^{-1}(t, \lambda) \quad (\text{II},36)$$

Finalement $(-4\pi M)$ peut être, soit mesuré (voir chapitres III et IV), soit représenté analytiquement par l'équation ($A_1,8$).

Le calcul numérique de R_S/R_N en fonction de T , pour un champ H et un libre parcours moyen ℓ fixés, se fait en regroupant les équations (II,25-28,31,32,34,36) et ($A_1,8$). La comparaison avec les expériences est faite au § C.3.

Les approximations les plus importantes ont été mentionnées en début de paragraphe ; il y en a encore deux autres, d'importance secondaire :

- Les calculs du paramètre d'ordre par Eilenberger⁽⁴⁸⁾ permettent d'inclure la diffusion de type p. Nous avons négligé ce type de diffusion, d'abord parce qu'il n'est pas inclus dans les calculs de Pesch, mais aussi parce que l'excellent accord entre valeurs de $H_{c2}(T)$ mesurées et calculées à partir de la théorie H.W. en négligeant le type p (chapitres IV, § D.3) indique que cette description simplifiée est justifiée dans le niobium.

- La théorie $((39)(46)(47))$ utilise un réseau d'Abrikosov de symétrie carrée, alors que le réseau réel est de symétrie triangulaire (voir chapitre IV). L'erreur ainsi introduite est faible, de même que la variation de la valeur calculée de l'aimantation est faible quand on passe d'une symétrie à l'autre (2 % d'après l'appendice 1).

C - RESULTATS DES MESURES DE T_1 DANS L'ETAT NORMAL ET SUPRACONDUCTEUR.

1/ Conditions de mesure de T_1 .

Le principe d'une mesure de T_1 est donné au chapitre I § A. Une mesure correcte de T_1 suppose que deux conditions soient remplies :

- que le spectre R.M.N. soit uniformément saturé, avant le retour à l'équilibre thermique de l'aimantation nucléaire.

- que la température de l'échantillon soit connue sans ambiguïté dans le cas où elle n'est pas mesurée directement, surtout lorsque T_1 varie rapidement avec T , comme à la transition en température.

La première condition est importante dans le cas des spectres étendus sur plusieurs centaines d'oersted, comme c'est le cas pour le niobium, à cause des effets quadrupolaires. Si la première impulsion ne parvient pas à imposer à l'ensemble des spins une même rotation de 90° , et si l'élargissement inhomogène est à l'échelle microscopique (défauts ponctuels...) il se produit une diffusion de l'aimantation nucléaire qui entre en compétition avec la relaxation spin-réseau. Les termes de couplage, qui peuvent provoquer des échanges d'énergie Zeeman entre spins pour établir une température de spin uniforme, sont les termes d'interaction dipolaire, qui conduisent ainsi à des temps de relaxation apparents plus courts que T_1 ("cross relaxation").

Dans le niobium, les gradients de champ électrique, provoqués par les défauts de symétrie cubique du réseau, sont en général suffisants pour sortir toutes les transitions autres que $\{1/2 \rightarrow -1/2\}$ de la raie centrale. L'étalement du spectre atteint 800 oe pour Nb(II) et 500 oe pour Nb(I). Il n'est que de 300 oe pour les feuilles Nb(III). Le spectre est donc toujours plus large que le champ tournant H_1 . Soit M_Z^0 l'aimantation nucléaire mesurée à l'équilibre thermique. On observe que lors du retour à l'équilibre de l'aimantation $M_Z(t)$ après une seule impulsion de 90° , $M_Z^0 - M_Z(t)$ varie de manière quasiment exponen-

tielle (figure 5) mais que la droite, qui représente cette loi en coordonnées logarithmiques coupe l'axe des ordonnées pour une valeur $M_Z^0 - M_Z^*(0)$ inférieure à M_Z^0 .

L'impulsion de 90° a créé un "trou" au centre du spectre. Le mécanisme de "cross-relaxation" le remplit partiellement, avec la fraction des spins qui n'avaient pas tourné d'un angle de 90° , et ceci dans un temps très court après l'impulsion. Cette fraction est approximativement mesurée par $\frac{M_Z^*(0)}{M_Z^0}$. Dans l'état normal elle est de

20 % pour Nb(I) et 30 % pour Nb(II). Il suffit alors d'appliquer au plus cinq impulsions successives, au lieu d'une seule pour annuler $M_Z^*(0)$ (figure 5). Les impulsions sont espacées de 100 μ sec. Un plus grand nombre d'impulsions ne modifient pas la dépendance en temps de $M_Z^0 - M_Z(t)$. Dans l'état supraconducteur la fraction $\frac{M_Z^*(0)}{M_Z^0}$ peut atteindre

40 % loin de la transition, à cause de l'élargissement du spectre par l'exclusion partielle du flux magnétique entre les vortex. Il faut jusqu'à 20 impulsions pour annuler $M_Z^*(0)$. Cette précaution est nécessaire dans l'état supraconducteur, car la pente de la fonction

$\text{Log}\left\{\frac{M_Z^0 - M_Z(t)}{M_Z^0}\right\}$ en fonction de t , c'est à dire $1/T_1$, diminue avec le

nombre d'impulsions de saturation, tant que $M_Z^*(0)$ n'est pas annulé. Pour être certain de la saturation complète, on a utilisé, loin de la transition, des séquences de plus de 20 impulsions. Dans ces conditions, la mesure de T_1 est indépendante du nombre d'impulsions de la séquence saturante. De telles séquences ne sont utilisées qu'en présence d'hélium liquide, avec lequel on n'a pas à redouter de réchauffement parasite.

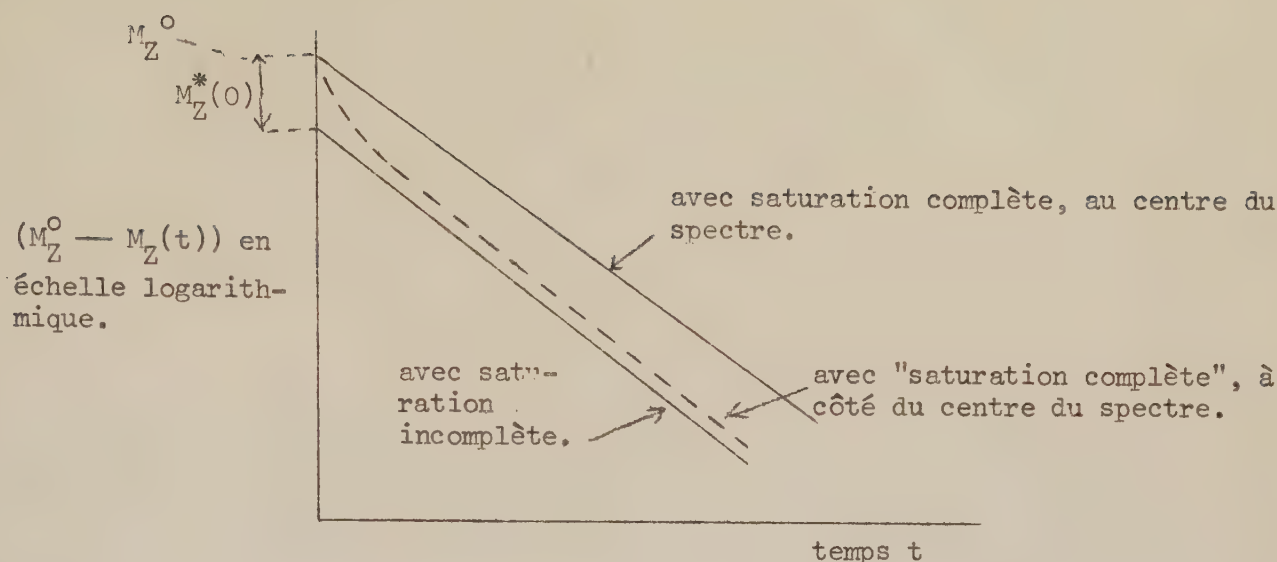


Figure 5

A cause du mécanisme de "cross-relaxation" il est impossible d'observer les variations spatiales de T_1 , prévues dans l'état mixte, en fonction de la position du noyau par rapport aux vortex. En effet, dans la limite sale, Cyrot a montré que $T_1(r)$ au point r pouvait s'exprimer directement en fonction de la valeur du paramètre d'ordre $\Delta(r)$ en ce point⁽³⁶⁾ : la formule (II,9) est encore valable localement. Cette propriété de la limite sale est équivalente à celle montrée par De Gennes⁽³¹⁾ pour la densité d'état locale. Comme le montre l'expérience décrite ci-dessous, le temps d'uniformisation de la température de spin par "cross-relaxation" est plus court que le T_1 moyen dans l'échantillon, et empêche l'observation des variations de T_1 suivant le champ local vu par les noyaux. Quand T_1 est mesuré pour des champs légèrement différents du champ correspondant à la fréquence de Larmor, on n'obtient plus une seule exponentielle, même si on a pu faire $M_Z^*(0) = 0$ en envoyant un grand nombre d'impulsions (figure 5). $\text{Log}\{M_Z^0 - M_Z(t)\}$ commence par décroître rapidement, avec un temps caractéristique de ~ 30 m sec, puis rejoint une asymptote parallèle à la

droite obtenue en mesurant T_1 au centre du spectre. Les 30 m sec représentent le temps mis pour établir une température de spin uniforme. Si $\Delta\nu$ est la distance moyenne en fréquence entre les spins contribuant aux différentes transitions, le temps nécessaire pour établir cette température de spin est approximativement donné par $2\pi T_2^2 \Delta\nu$ où T_2 est le temps de relaxation spin-spin (chapitre I, § A.1). On obtient l'ordre de grandeur correct pour $\Delta\nu \sim 500$ Kc/sec, ce qui correspond bien aux largeurs des spectres.

La seconde condition pour une mesure correcte de T_1 est une bonne connaissance de la température de l'échantillon lui-même. Les mesures de thermométrie nucléaire (§ C du chapitre I) montrent que, dans l'état supraconducteur, la correction à effectuer sur T_1 , du fait du réchauffement, est inférieure ou de l'ordre de l'erreur expérimentale sur la mesure de T_1 lui-même, dans la majorité des cas. Toutefois on tient compte en détail de cette correction, dans l'analyse des mesures près de T_{c0} sur Nb(I) (voir la fin du § C.3 de ce chapitre).

Dans l'état normal, on a vu que la dissipation pouvait être de 2 à 3 fois plus élevée. Pour connaître son effet on a mesuré la loi de Korringa $T_1 T$ (définie au § A du chapitre I) dans un échantillon normal, de référence, sur toute la gamme de température de 1,4°K à 10°K. On utilise pour cela du vanadium très pur*, dont la température et le champ critiques sont plus faibles que pour le niobium, ce qui permet une détermination de la loi de Korringa sur tout l'intervalle de température concerné. On a calculé à 5 Mc/s la dissipation par courants de Foucault : elle devrait être 2 fois plus forte dans cet échantillon de V que dans Nb(I). Les résultats portés sur la figure 6 montrent que les mesures faites sur V au-dessus de 4,2°K donnent à 5 % près la même valeur pour $T_1 T$ qu'en dessous de 4,2°K. Le $T_1 T$ de 800 ms°K est consistant avec celui mesuré par Butterworth entre 292°K et 204°K, de 788 ms°K⁽⁴⁹⁾. Les mesures sont faites avec 5 impulsions

* offert par le U.S.Bureau of Mines.



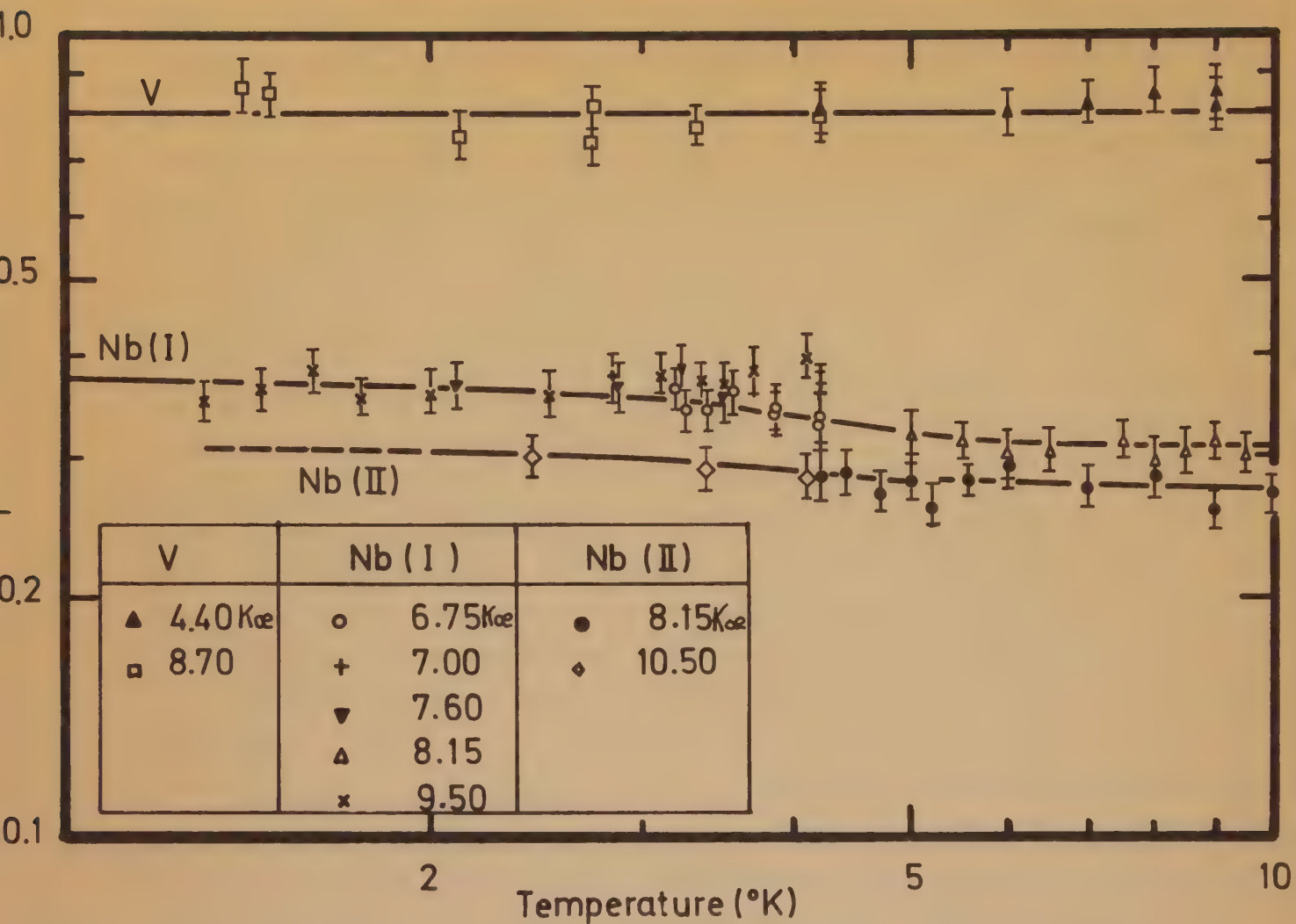


Figure 6 : Variation de T_1/T dans l'état normal, en fonction de la température :

- dans un échantillon de référence : Vanadium pur
- dans Nb (I) et Nb (II)

saturantes, dans les mêmes conditions de H_1 que pour le niobium. A 9°K, l'utilisation de 10 impulsions au lieu de 5 diminue T_1 de 2 %. Ce dernier test permet de vérifier que le réchauffement provoqué, dans l'hélium gazeux, par la séquence de saturation typique, introduit une correction dont on peut tenir compte mais qui de toutes façons est inférieure à l'erreur expérimentale sur la mesure de T_1 , qui est d'environ 5 %.

2/ Mesures de T_1 dans l'état normal.

T_1 a été mesuré dans l'état normal sur quatre échantillons de niobium de pureté variable : Nb(III) (feuilles), Nb(I), Nb(II) et un troisième échantillon en poudre Nb(IV)**. Comme paramètre de la pureté on utilise le rapport de H.W. $\lambda = 0,882 \xi_0 / \lambda$ déduit des mesures de H_{c2} (IV, § D.3). Ces mesures systématiques ont été faites non seulement parce qu'elles sont indispensables dans le cas de Nb(I) et Nb(II), échantillons qui ont servi à mesurer T_1 dans l'état supraconducteur, mais aussi pour déterminer quantitativement l'influence de la pureté sur le produit $T_1 T$. Entre 5 et 10°K, nous avons établi à l'aide des quatre échantillons ci-dessus la loi empirique, indépendante de T :

$$T_1 T = 370 \{ 1 - (0,054 \pm 0,003) \lambda \} \text{ msec}^\circ\text{K} \quad (\text{II}, 37)$$

Des mesures antérieures⁽⁵⁰⁾⁽²⁵⁾ faisaient déjà apparaître qualitativement ce type de comportement : dans le niobium la présence d'impuretés diminue $T_1 T$ de manière sensible.

On peut rapprocher ce fait de la variation rapide de T_{c0} avec le taux d'oxygène interstitiel, qui vraisemblablement constitue l'impureté dominante (IV, § A). De Sorbo et Wiseman⁽²¹⁾⁽²²⁾ ont noté que cet effet était corrélé avec la dilatation de la maille de niobium. Il est possible que ceci conduise à une modification de la densité d'état au niveau de Fermi, qui se trouve, dans le cas du niobium, au

** Niobium Johnson Matthey & Co. LTD.

voisinage d'un pic de densité d'état⁽⁵¹⁾. Toutefois De Sorbo a montré (voir chapitre IV, §D.1) que le coefficient γ_e de la chaleur spécifique électronique n'était pas modifié par une faible contamination en oxygène.

Sur la figure 6 on a porté la variation de T_1T en fonction de la température pour Nb(I) et Nb(II), mesuré dans des champs toujours supérieurs à $H_{c2}(T)$. A basse température, T_1T de Nb(I) semble tendre vers la valeur obtenue dans (II,38) en faisant $\lambda = 0$. On n'a pas pu descendre à suffisamment basse température pour confirmer ce comportement sur Nb(II). Etant donné les précautions prises de manière à saturer complètement le spectre, sans que le réchauffement introduise une erreur systématique supérieure à l'erreur de mesure, il semble que la remontée de T_1T à basse température observée sur Nb(I) soit physique, sans toutefois qu'il soit possible de lui donner une explication simple.

3/ T_1 dans l'état supraconducteur. Mesures et interprétation.

Les mesures sont faites sur les échantillons Nb(I) et Nb(II). Les raisons de ce choix sont exposées au chapitre I, § D. Les paramètres physiques de ces échantillons font l'objet du chapitre IV.

Dans l'état normal T_{1N} suit une loi de Korringa quasiment indépendante de T et indépendante du champ. Dans l'état supraconducteur la variation de T_{1S} en fonction de la température est toute différente, et dépend fortement du champ.

Différents phénomènes interviennent, et nous les présentons d'abord globalement, en prenant le cas de l'échantillon le plus pur Nb(I).

La figure 7 présente la variation de T_{1S} , en dessous de la transition supraconductrice, dans des champs extérieurs variant entre 2,4 Koe et 6,8 Koe. Les mesures sont toujours faites à champ constant et température variable. La courbe en traits interrompus sert constamment de référence et représente le T_{1N} obtenu en moyennant les

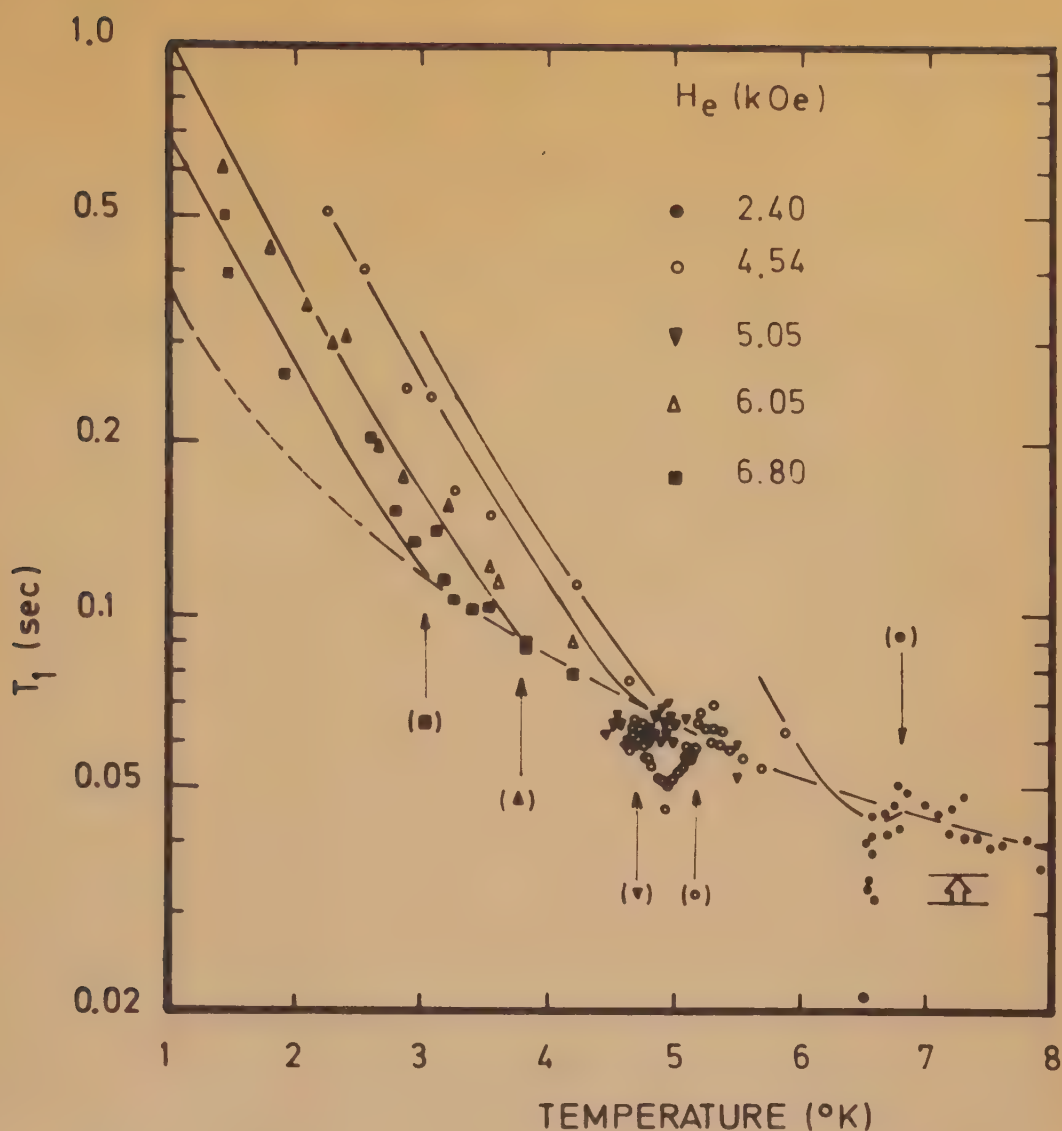


Figure 7 : T_1 de Nb (I) dans l'état supraconducteur de 2.4 k Oe à 6.8 k Oe, en fonction de la température.

----- : T_1 moyenné, dans l'état normal (Loi de Korringa),

————— : calculs S.S.B.I.

Les longues flèches indiquent les températures de transition, en présence du champ appliqué. Les données pour $H = 2.4$ k Oe sont multipliées par un facteur d'échelle, indiqué par la courte flèche ouverte, pour restituer l'accord avec la loi de Korringa obtenue en plus hauts champs. La petite différence est probablement due aux effets quadrupolaires du second ordre.

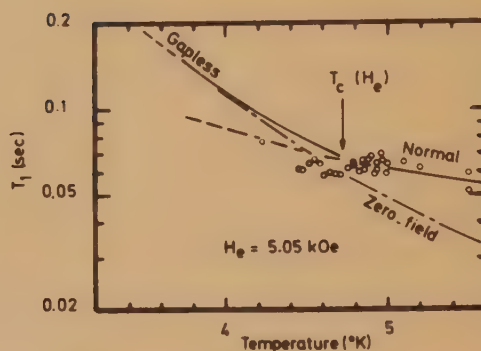
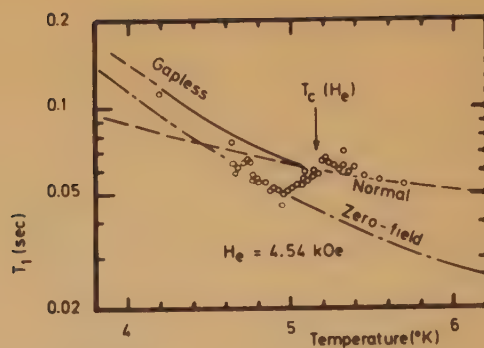
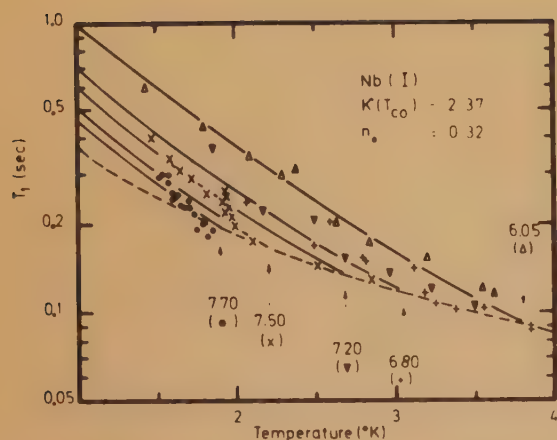


Figure 8 : T_1 de Nb (I) dans l'état supraconducteur à hauts champs.
(à gauche)

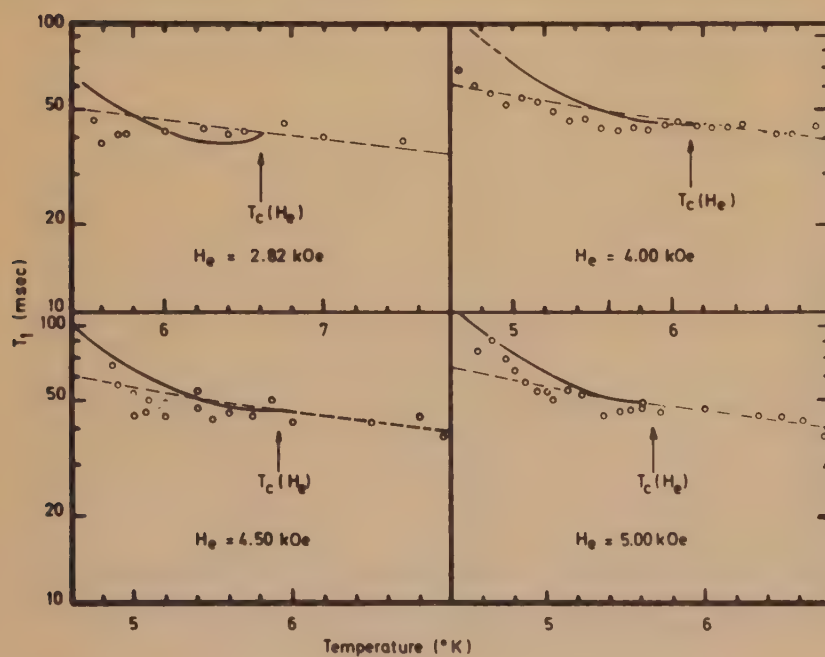
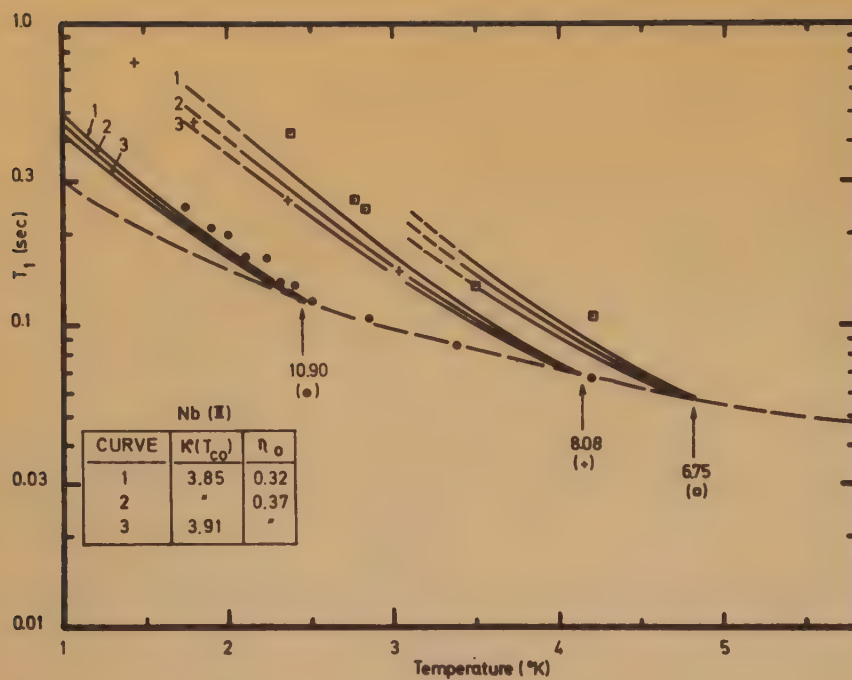
Figure 9 : " " " " " à bas champs montrant
(à droite) l'anomalie de relaxation à la transition $T_c(H)$.

— — : T_1 moyenné dans l'état normal .

— : calculs S.S.B.I. .

- - - : loi B.C.S. pour $2 \Delta_{BCS} = 3.6 k T_{c0}$ et $A = 0.1$.

Les longues flèches indiquent les températures de transition, en présence du champ appliqué.



en haut : Figure 10 : T_1 de Nb (II) dans l'état supraconducteur à hauts champs ;
détails montrant la détermination de n_0 .

en bas : Figure 11 : T_1 de Nb (II) dans l'état supraconducteur à bas champs .

----- : T_1 moyenné dans l'état normal .

———— : calculs S.S.B.I. .

mesures dans l'état normal (§ C.2). L'erreur expérimentale dans l'état normal ou supraconducteur est indiquée par la dispersion des points, et est en général $\lesssim 10\%$. On distingue deux régimes de variation de T_1 :

- En haut champ, en dessous de $T_c(H)$, T_{1S} croît plus vite que T_{1N} quand $T \downarrow$. La variation de T_{1S} reste monotone sur tout l'intervalle de température exploré. Le comportement est montré en plus grand détail sur la figure 8, pour des champs atteignant 7,7 Koe ($H_{c2}(0) = 8,5$ Koe).

- A bas champ (donc $T_c(H)$ voisine de $T_{c0} = 8,45$ °K), T_{1S} décroît juste en dessous de la transition (alors que T_{1N} est une fonction monotone croissante) puis remonte après passage par un minimum.

La figure 9 montre en détail ce comportement. On observe, par exemple pour un champ de 4,54 Koe, que T_{1S} , après le minimum, remonte suffisamment pour traverser la courbe T_{1N} ; au delà T_{1S} croît de façon monotone, comme à plus haut champ (voir les "cercles ouverts" sur la figure 7). Dans ce régime bas champs, la chute de T_{1S} en dessous de $T_c(H)$ est d'autant plus forte qu'on se rapproche de T_{c0} . Ceci apparaît de manière frappante sur les points mesurés à 2,4 Koe (figure 7).

Ces principales caractéristiques se retrouvent dans les mesures de T_{1S} sur Nb(II). Le comportement monotone croissant de T_{1S} en haut champ est visible sur la figure 10, pour des champs allant jusqu'à 10,9 Koe ($H_{c2}(0) = 12,6$ Koe pour Nb(II)). Tandis qu'à bas champ, la figure 11 fait de nouveau apparaître un comportement non monotone en dessous de la transition. Toutefois, dans le plus bas champ utilisé (2,8 koe), on n'observe pas de décroissance aussi brutale de T_{1S} que dans Nb(I) dans des conditions semblables. Comme pour Nb(I), T_{1S} recommence à croître de manière monotone après être passé par un minimum assez plat, et traverse la courbe T_{1N} .

Pour simplifier la discussion, et la comparaison avec les théories présentées au § A, nous distinguerons plusieurs régimes de variation du T_1 . Les différentes régions du diagramme de phase champ-température de l'état supraconducteur où interviennent ces régimes

sont schématisés sur la figure 12. Nous distinguons :

- Le voisinage immédiat de la transition en température. Du point de vue expérimental, il y correspond la tangente à la courbe expérimentale, en dessous de $T_c(H)$. Nous allons montrer que le comportement de cette tangente est caractéristique de l'existence d'un état S.S.B.I.

- Plus loin de la transition, et bien que cela n'apparaisse pas directement sur les figures où T_{1S} est porté en échelle logarithmique, il apparaît une courbure dans la variation avec la température. A basse température, nous verrons que cette courbure peut être expliquée par la théorie la plus générale de l'état S.S.B.I., tandis qu'à haute température, le comportement se rapproche du cas décrit par la théorie B.C.S.

- Dans le cas de l'échantillon le plus pur Nb(I), et à bas champ (voisinage de T_{c0}), il apparaît une forte anomalie de relaxation juste en dessous de la transition en température.

- Suffisamment loin de la limite de phase, un régime dit de "diffusion de l'aimantation nucléaire".

Nous discutons maintenant ces différents régimes de relaxation :

a/ Voisinage immédiat de la transition en température.

Le premier fait expérimental, qui apparaît sur toutes les figures ci-dessus, est la discontinuité de la pente $(\frac{\partial T_1}{\partial T})_H$ constant au voisinage de $T_c(H)$. Ceci manifeste que la relaxation nucléaire "voit" le changement de phase.

Deuxièmement, par rapport à T_{1N} , T_{1S} peut varier dans deux sens différents suivant la valeur de $T_c(H)/T_{c0}$.

Exprimé de façon condensée :

la pente $(\frac{\partial T_1}{\partial T})_H \lesssim H_{c2}$ est une fonction monotone décroissante

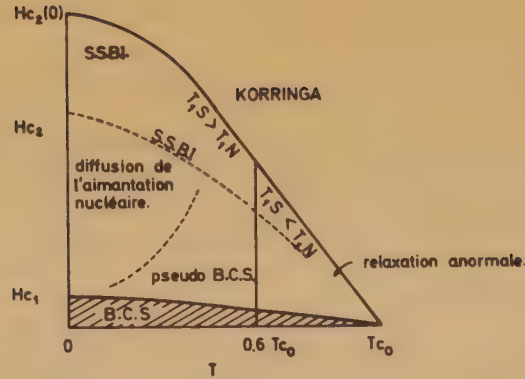


Figure 12 : Différents modes de relaxation nucléaire, dans le diagramme de phase champ-température d'un supraconducteur de seconde espèce. Les lignes de séparation en pointillé sont approximatives.

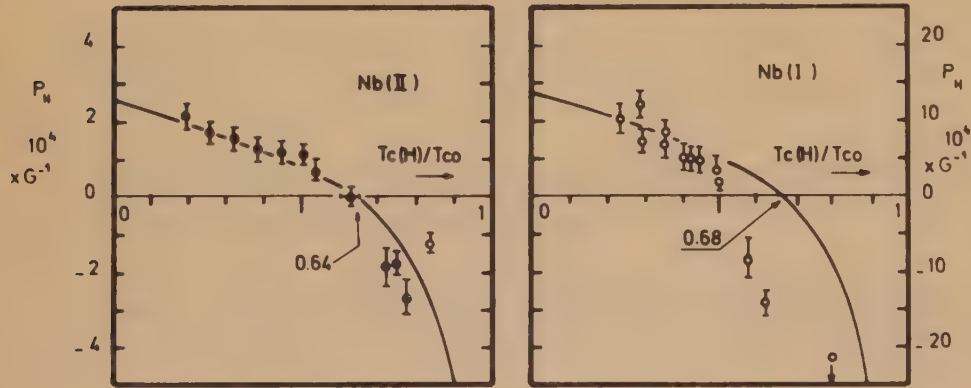


Figure 13 : Variation du paramètre $p_H = \left\{ \frac{d}{dH} \left[\frac{R_S - R_N}{R_N} \right] \right\}_{H_{C2}}$ en fonction de $t = T_c(H) / T_{c0}$, dans Nb (II) et Nb (I)

————— : courbe calculée

de la température, qui change de signe pour une certaine valeur T_c^i .

Pour déterminer expérimentalement T_c^i on a mesuré $\frac{\partial T_1}{\partial T}$, et trouvé que $T_c^i(\text{Nb(I)}) = 0,52 \pm 0,02 T_{c_0}$ et $T_c^i(\text{Nb(II)}) = 0,62 \pm 0,02 T_{c_0}$. Nous comparons maintenant ces résultats expérimentaux aux calculs exposés au § B.2 de ce chapitre. La comparaison est faite, non pas sur $(\frac{\partial T_1}{\partial T})_H$, mais sur la pente $p_H = \frac{\partial}{\partial H} (\frac{R_S - R_N}{R_N})_T$: d'une part p_H se déduit à partir des mesures de T_1 , à l'aide de la relation (II,20), d'autre part p_H théorique se calcule à partir de (II,18) et (II,19). La figure 6 permet la comparaison directe entre p_H calculé et mesuré. Dans une première étape, la comparaison est semi-quantitative, l'étude quantitative étant présentée plus loin à l'aide de la théorie plus élaborée exposée au § B.3. Sur la figure 13 l'échelle de p_H théorique est ajustée de manière à coïncider à basse température avec p_H mesuré. Dans l'échantillon le plus "sale", Nb(II), l'accord semi-quantitatif est bon. p_H a le même comportement que $(\frac{\partial T_1}{\partial T})_H$: c'est une fonction monotone décroissante qui change de signe pour une certaine température T_c^i . T_c^i/T_{c_0} théorique est de 0,64, alors que T_c^i/T_{c_0} expérimental est de $0,62 \pm 0,02$. La valeur théorique est légèrement supérieure à celle trouvée par Cyrot de 0,60 (§ B.2), à cause de la valeur finie de λ pour Nb(II) (on a utilisé $\lambda = 4,8$, dont la détermination est donnée au chapitre IV). Malgré cette petite différence, toute l'interprétation que nous avons faite de la limite "sale" dans le § B.2 reste valable. En comparant les conclusions C_1 relatives au cas B.C.S. (§ B.1) et les conclusions C_2 relatives à la S.S.B.I. (§ B.2), et en les confrontant aux résultats expérimentaux, il apparaît qu'une théorie avec bande interdite est incapable d'expliquer même qualitativement, les résultats observés, tandis que le comportement prévu par la théorie S.S.B.I. est suivi, dans tous ses détails les plus marquants : existence d'une pente $\frac{\partial T_1}{\partial T}$ finie à la transition et changement de signe de cette pente avec la température. L'effet du facteur de cohérence sur la valeur de T_c^i , la température d'inversion de la pente, est bien observé dans Nb(II).

Le changement de signe de la pente à la transition est le propre de la relaxation nucléaire et ne se retrouve pas dans la conductivité thermique K et l'atténuation ultrasonore α . Si on analyse en détail les causes de cette différence, elles apparaissent de manière claire sur le plan mathématique, dans la limite sale. Nous utilisons pour cela les calculs que présente Cyrot dans sa thèse : dans l'expression (II,12) de $1/T_{1S}$, l'intégration sur le spectre d'énergie se fait sur le produit de la fonction $\frac{\partial f}{\partial \omega}$ par la fonction $t(\epsilon, \tau_K)$ (II,13) :

$$t(\epsilon, \tau_K) = \frac{2(2\epsilon \tau_K)^2 - 1}{\{1 + (2\epsilon \tau_K)^2\}^2}$$

α_S et K_S ont des expressions très voisines, mais faisant intervenir toutes deux la même fonction

$$t'(\epsilon, \tau_K) = \frac{1}{\{1 + (2\epsilon \tau_K)^2\}^2}$$

au lieu de $t(\epsilon, \tau_K)$. t' est monotone en ϵ alors que t ne l'est pas. Le signe de la pente à la transition de K ou de α est le même à toute température.

Dans le cas de la conductivité thermique, l'interprétation physique de t' n'est pas aussi simple que celle de la fonction t de la relaxation nucléaire. Dans le cas de α le facteur de cohérence, qui intervient dans une expérience d'atténuation ultrasonore, fait disparaître le terme $(2\epsilon \tau_K)^2$ au numérateur, alors qu'il est multiplié par 2 dans le cas de la relaxation nucléaire. L'origine de la différence entre les deux facteurs de cohérence est expliquée au § B.1.

Avant de passer à l'analyse quantitative des résultats, on doit noter que l'accord semi-quantitatif avec la théorie n'est pas aussi bon pour Nb(I), l'échantillon le plus pur, que pour Nb(II). Sur la figure 13, p_H mesuré décroît plus vite que p_H calculé quand T augmente, à partir de $T_c(H)/T_{c0} \gtrsim 0,5$. Le sens de variation est correct mais le changement de signe se fait pour $T_c^i/T_{c0} = 0,52 \pm 0,02$, alors qu'il devrait se faire à $T_c^i/T_{c0} = 0,68$ (calculé pour une valeur

de $\lambda = 2,8$, tirée de l'analyse physique du chapitre IV). Ceci traduit le fait expérimental déjà signalé : à bas champ, le T_1 de Nb(I) juste en dessous de la transition en température décroît de manière anormalement rapide, beaucoup plus que dans Nb(II). Dans le § d on interprète ce phénomène par la présence d'un mécanisme de relaxation supplémentaire.

b/ Analyse quantitative, dans la région de validité du réseau d'Abrikosov.

Il est intéressant d'utiliser toute l'information obtenue expérimentalement au voisinage de la transition, en ne se servant pas uniquement de la pente à l'origine, dont la détermination est délicate à cause de la courbure réellement observée, mais en comparant directement la variation de $T_1(T)$ à la théorie. Le calcul du § B.3 permet une telle comparaison puisqu'il ne suppose pas Δ^2 infiniment petit.

Le seul paramètre ajustable de la théorie du § B.3 est $n_0 = N'_0/N_0$ de la formule (II,30). Nous montrons ci-dessous que son utilisation est justifiée parce qu'il permet un accord quantitatif entre théorie et mesures dans l'état S.S.B.I., à la fois pour la relaxation nucléaire et l'atténuation ultrasonore.

On analyse d'abord le cas de Nb(II). A basse température il est facile de déterminer n_0 , à cause de la variation monotone de T_{1S} (figure 10). Sur cette figure et sur toutes les autres, la courbe calculée est représentée en traits pleins et s'arrête pour indiquer la température approximative en dessous de laquelle les approximations faites dans le calcul ne sont plus jugées correctes : cette température correspond à celle à partir de laquelle l'aimantation quitte la dépendance linéaire en $H_{c2}-H$.

Sur la figure 10 sont données les courbes théoriques obtenues pour des valeurs voisines de n_0 , de manière à encadrer les points expérimentaux. On trouve $n_0 = 0,38 \pm 0,04$.

L'accord s'étend assez loin de la transition en température. En effet, les mesures sont faites à champ constant et à température variable, et le schéma de la figure 12 montre que près de $H_{c2}(0)$, on peut balayer une région du diagramme de phase où l'état S.S.B.I. a son extension maximum, parallèlement à l'axe des T. En utilisant ensuite la valeur de n_0 déterminée à basse température pour calculer T_1 à plus haute température, l'accord est encore bon : la figure 11 montre les détails de la variation de T_1 à la transition, à relativement bas champ. La variation de T_1 en dessous de 5 Kœ n'est plus monotone. La courbure de $T_1(T)$ à la transition est assez forte et la comparaison est plus difficile qu'à basse température. On observe cependant que T_1 est systématiquement un peu plus court que prévu par la théorie.

Pour Nb(I) le même ajustement à basse température (figures 7 et 8) que pour Nb(II) conduit à

$$n_0 = 0,32 \pm 0,04$$

Avant de passer au comportement anormal de T_1 à haute température (§ C.3.d), nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Il existe un accord absolu entre les mesures et la théorie S.S.B.I. à condition d'utiliser une densité d'état N'_0 effective dans la solution (II,30) des équations G.L., telle que $N'_0 < N_0$ (N_0 est la densité d'état dans l'état normal). Le paramètre ajustable $n_0 = N'_0/N_0$ a une réalité physique comme le montre le tableau 1 ci-après, où sont portés les différentes valeurs de n_0 mesurées dans le niobium et le vanadium, soit par atténuation ultrasonore, soit par relaxation nucléaire spin-réseau, pour des libres parcours moyens très variables.

D'après le tableau 1 le rapport n_0 , toujours < 1 , est une grandeur intrinsèque du métal étudié, puisque sa valeur est indépendante de la pureté, et aussi de la méthode physique de mesure.

Il n'y a pas d'interprétation physique évidente du fait que $N'_0 < N_0$.

méthode de mesure métal	Atténuation ultrasonore		Relaxation nucléaire	
	Γ	n_o	Γ	n_o
Niobium	1000 (53)	0,40	6,7 Nb(I)	$0,32 \pm 0,04$
	150 300 (44)	0,27	2,5 Nb(II)	$0,38 \pm 0,04$
Vanadium	60 (54)	0,63	90 35 (8)	0,68

Tableau 1

Mesures de $n_o = N'_o/N_o$ par atténuation ultrasonore et relaxation nucléaire dans le vanadium et le niobium $\Gamma = \frac{R(300^\circ K)}{R(4,2^\circ K)}$.

On ne peut pas interpréter de façon cohérente N'_o comme une densité d'état effective dans l'état supraconducteur puisqu'il a été vérifié que la relation (IV,9) entre T_{c0} et $H_c(0)$ fait intervenir une densité d'état très proche de celle mesurée par chaleur spécifique dans l'état normal (voir IV, § D.1). N'_o mesurée par atténuation ultrasonore sur monocristaux, ne peut pas être interprétée comme une densité d'état directionnelle, manifestant l'anisotropie de la surface de Fermi, car le résultat est le même par relaxation nucléaire, qui moyenne dans toutes les directions.

c/ Relaxation loin de la transition.

A bas champ, la validité de la description de l'état S.S.B.I. à partir du réseau d'Abrikosov se rétrécit au voisinage de la transition en température (figure 12). La limite est indiquée sur les figures par le passage de la courbe en trait plein à la courbe en traits interrompus. Aux environs de cette limite, la courbe S.S.B.I. calculée rejoint une loi quasi-B.C.S. (voir § B.1) ou plus exactement tend à devenir parallèle à ce type de loi. Cette dernière est obtenue à partir de la formul, (II,6), en introduisant, en plus de la bande interdite Δ_{BCS} , un paramètre $A = \frac{\langle |\Delta - \Delta_{BCS}|^2 \rangle}{\Delta_{BCS}^2}$ représentant l'étalement quadratique moyen de la densité d'états sur un intervalle d'énergie petit par rapport à Δ_{BCS} . Ce paramètre, nécessaire pour lever la divergence à $\epsilon \rightarrow \Delta_{BCS}$ de (II,6) a été interprété dans les premières expériences⁽⁵⁵⁾ comme une anisotropie de la bande interdite, le processus de relaxation "échantillonnant" la bande dans toutes les directions.

Les mesures à bas champ sur Nb(II) montrent, suffisamment loin de $T_c(H)$ un comportement quasi-B.C.S.. Sur la figure 14 la loi B.C.S. est représentée en traits pleins. Les valeurs de Δ_{BCS} et de l'étalement moyen A qui permettent d'encadrer les points expérimentaux sont :

$$\frac{2\Delta_{BCS}}{k T_{c0}} = 3,6 \pm 0,1 \quad , \quad A = 0,16 \pm 0,02$$

La théorie B.C.S., valable pour un couplage faible, prévoit $2\Delta_{BCS}/k T_{c0} = 3,52$. De nombreuses mesures ont montré que le niobium était un exemple de supraconducteur à couplage moyen, intermédiaire entre Al et Pb. Des mesures de types différents conduisent toutes à une valeur de $\frac{2\Delta_{BCS}}{k T_{c0}}$ comprise entre 3,6 et 3,8. (chaleur spécifique⁽¹⁷⁾⁽⁵⁶⁾, atténuation ultrasonore⁽⁵⁷⁾ et effet tunnel⁽⁵⁸⁾).

Des mesures récentes sur V_3Sn ⁽²³⁾ montrent le même type de comportement quasi-B.C.S., dans des conditions semblables.

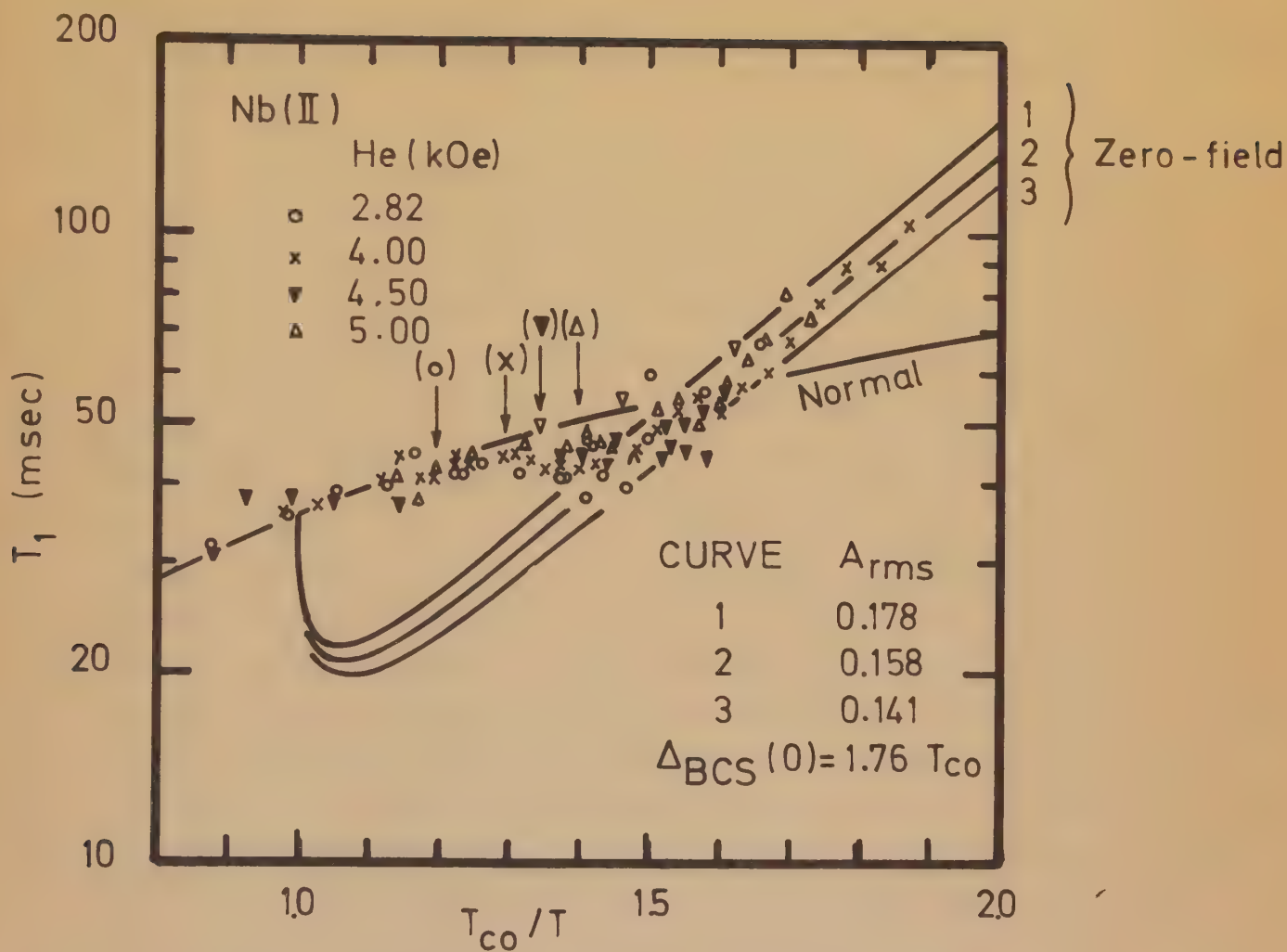


Figure 14 : Variation de T_1 en fonction de T_{co}/T , dans Nb (II) à bas champ, montrant un comportement quasi B.C.S. suffisamment loin de la transition.

Les courbes en traits pleins sont de type B.C.S., pour différentes valeurs du paramètre A , d'étalement de la bande d'énergie interdite.

Interprétation du paramètre A :

T_1 étant porté en échelle logarithmique en fonction de $1/T$ (figure 14), le paramètre A fixe la position en ordonnée de la loi B.C.S. qui est une droite suffisamment loin de la transition. Il est douteux que l'étalement A puisse être attribué uniquement à l'anisotropie de la bande interdite, car les mesures sont faites en champ non nul.

On peut essayer de tenir compte de manière qualitative de l'effet d'un champ fini sur la densité des états excités. Cyrot⁽¹¹⁾ a calculé celle-ci lorsque $H_{c1} < H \ll H_{c2}$, pour $\kappa \gg 1$ et dans le cas d'un matériau propre. Dans ces conditions les vortex sont éloignés les uns des autres et les régions de "coeurs normaux", dont le rayon est $\sim \xi(T)$ où ξ est la longueur de cohérence, occupent une place négligeable par rapport aux régions situées entre les vortex. Son calcul suppose donc la double inégalité $d \gg \xi(T)$ et $\lambda(T) \gg \xi(T)$ où d est la distance entre vortex en présence du champ H et $\lambda(T)$ la profondeur de pénétration. On peut considérer que localement, dans les régions situées entre les vortex, les supercourants sont en translation uniforme, localement signifiant que l'on se place dans une cellule dont les dimensions sont inférieures à d et $\lambda(T)$. Cyrot a d'abord résolu le problème simple d'un superfluide animé d'une vitesse de translation uniforme v_s puis sommé sur toutes les cellules : il n'y a plus de singularité à Δ_{BCS} dans le spectre des excitations élémentaires et l'énergie minimum des excitations est diminuée ; dans une cellule individuelle la diminution est de $k_F v_s$, où k_F est le vecteur d'onde de Fermi (avec $\hbar = 1$). Le spectre pour l'ensemble du supraconducteur présente un maximum pour Δ_{BCS} , mais se trouve élargi, comme par l'effet d'anisotropie cité plus haut. Il est donc possible que ce soit ce phénomène qui détermine la position de la courbe quasi-B.C.S. de la figure 14, par l'intermédiaire du paramètre A, d'étalement du spectre.

En utilisant la densité d'état calculée par Cyrot pour un rapport $\xi/d = 0,1$ on trouve pour A un ordre de grandeur correct. Dans les conditions expérimentales de la figure 11, ξ/d est plutôt de l'ordre de 0,2.

Pour terminer, on a observé sur Nb (II), à bas champ et basse température, c'est-à-dire dans la région la plus éloignée de la limite de phase du diagramme (H,T) de la figure 12, un taux de relaxation nucléaire plus court que prévu par la loi quasi-B.C.S. utilisée plus haut : ceci est caractéristique du régime de diffusion de l'aimantation nucléaire à partir des centres de vortex. Au voisinage de ceux-ci Caroli et al.⁽⁵⁹⁾ ont montré qu'il existait des états d'énergie beaucoup plus basse que ceux calculés par Cyrot⁽¹¹⁾ à partir du modèle d'un superfluide en translation uniforme.

Près des coeurs de vortex, les noyaux peuvent relaxer plus vite que dans les régions situées entre les vortex. Or à basse température, le temps de relaxation dans ces régions est très long, à cause de la croissance exponentielle de la loi B.C.S. (voir § B.1). Le mécanisme de "cross-relaxation" décrit au § C.1 provoque une diffusion de l'aimantation nucléaire à partir des coeurs de vortex et conduit à un temps de relaxation effectif plus court que le temps donné par la loi B.C.S.. Ce régime a été étudié par Silbernagel et al.⁽⁷⁾ dans les composés à haut champ critique du type V_3Si , ainsi que par Masuda et Okubo dans V_3Sn ⁽²³⁾. Le Nb ne se prête pas à une étude quantitative de l'effet, à cause de son champ critique peu élevé, aussi nous nous limitons à en signaler l'existence.

En conclusion des deux paragraphes b et c ci-dessus, on peut poser la question suivante : les mesures de relaxation nucléaire permettent-elles de délimiter la "région S.S.B.I." ?

Formellement la question n'a pas de sens, puisque dès $H > H_{c1}$ il n'y a plus de bande interdite au sens rigoureux du terme à cause de l'existence des états à basse énergie localisés au voisinage des coeurs de vortex ou plus généralement parce que le paramètre d'ordre n'est plus constant dans l'espace. On ne peut donner qu'une définition empirique de la "région S.S.B.I." : c'est la région du diagramme de phase champ-température, où la présence d'excitations de basse énergie conduit à un comportement qualitativement différent de celui caractéristique du cas B.C.S..

Cette définition peut conduire à des résultats différents selon le type de mesures.

Prenons le cas des mesures de relaxation nucléaire dans le niobium. Pour $H_{c2}(0) > H > \frac{H_{c2}(0)}{2}$ (A), on observe toujours un comportement du type S.S.B.I., c'est-à-dire présentant une variation en température nettement différente de celle donnée par une loi B.C.S., et ceci sur toute la gamme de température explorée en dessous de $T_c(H)$.

Par contre, à bas champ, on a pu distinguer le passage d'un comportement S.S.B.I. à un comportement que nous avons appelé quasi-B.C.S. et ceci permet de définir une limite empirique de la "région B.C.S.", qui est approximativement donnée par $\frac{H-H_{c2}}{H_{c2}} \leq 20$ à 30 % (B).

Sur la figure ci-dessous, on a tracé les lignes (A) et (B), qui précisent la ligne indiquée auparavant sur le schéma de la figure 12.

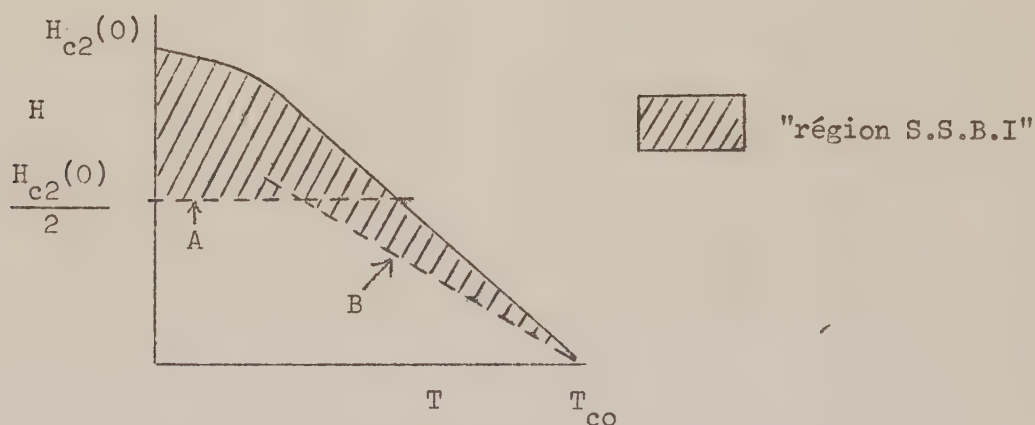


Figure 15

Les résultats obtenus par Masuda⁽²³⁾ et Redfield⁽⁸⁾ sont cohérents avec cette limite empirique.

Sur le domaine d'existence de la S.S.B.I. ainsi définie, dans des échantillons massifs pour lesquels $\lambda \gg \xi_0$, on peut faire deux remarques :

- Il est beaucoup plus étendu que le domaine de validité de la théorie basée sur un développement en puissance du paramètre d'ordre arrêté au terme le plus bas. Expérimentalement, ce dernier est limité à $(H-H_{C2})/H_{C2} \leq 5$ à 10 %.

- Il semble coïncider très grossièrement avec le domaine de validité d'une loi linéaire en $H_{C2}-H$ pour l'aimantation.

d/ Relaxation anormale près de T_{C0} .

A bas champ, et juste en dessous de la transition en température, le T_1 mesuré sur Nb(I) est en désaccord avec la courbe calculée d'après la méthode du § B.2 (la valeur du paramètre n_0 étant déterminée en haut champ, comme on l'a vu au § C.3.b).

Sur la figure 9, on voit que le désaccord s'étend sur quelques dixièmes de °K en dessous de $T_c(H)$. T_1 présente un "coude" au voisinage de $T_c(H)$ et décroît jusqu'à une valeur qui peut être beaucoup plus faible que celle prévue par la théorie. L'anomalie est maximum dans le champ le plus faible utilisé (2,4 Koe, figure 7) : T_1 chute d'un facteur ~ 2 dans un intervalle de $0,3^\circ\text{K}$. Pour ce champ, il n'a pas été possible de suivre la variation de T_1 loin de la transition, à cause de la détérioration rapide du rapport signal/bruit dans l'état supraconducteur, mais on a pu le faire à 5,05 et 4,54 Koe (figure 9). Le "coude" à $T_c(H)$ devient moins brusque à mesure que H augmente et l'anomalie disparaît pour $H > 5$ Koe. Il est impossible de représenter ce comportement par les calculs S.S.B.I. : une variation du paramètre n_0 d'un facteur 2 ne conduit pas à un accord près de T_{C0} , tout en détruisant celui obtenu à basses températures. La forme même de la variation telle qu'elle se présente sur la figure 9, pour un champ $H = 4,54$ Koe, avec un minimum à forte courbure juste après la chute en dessous de $T_c(H)$, est qualitativement différente de ce que prévoit la théorie.



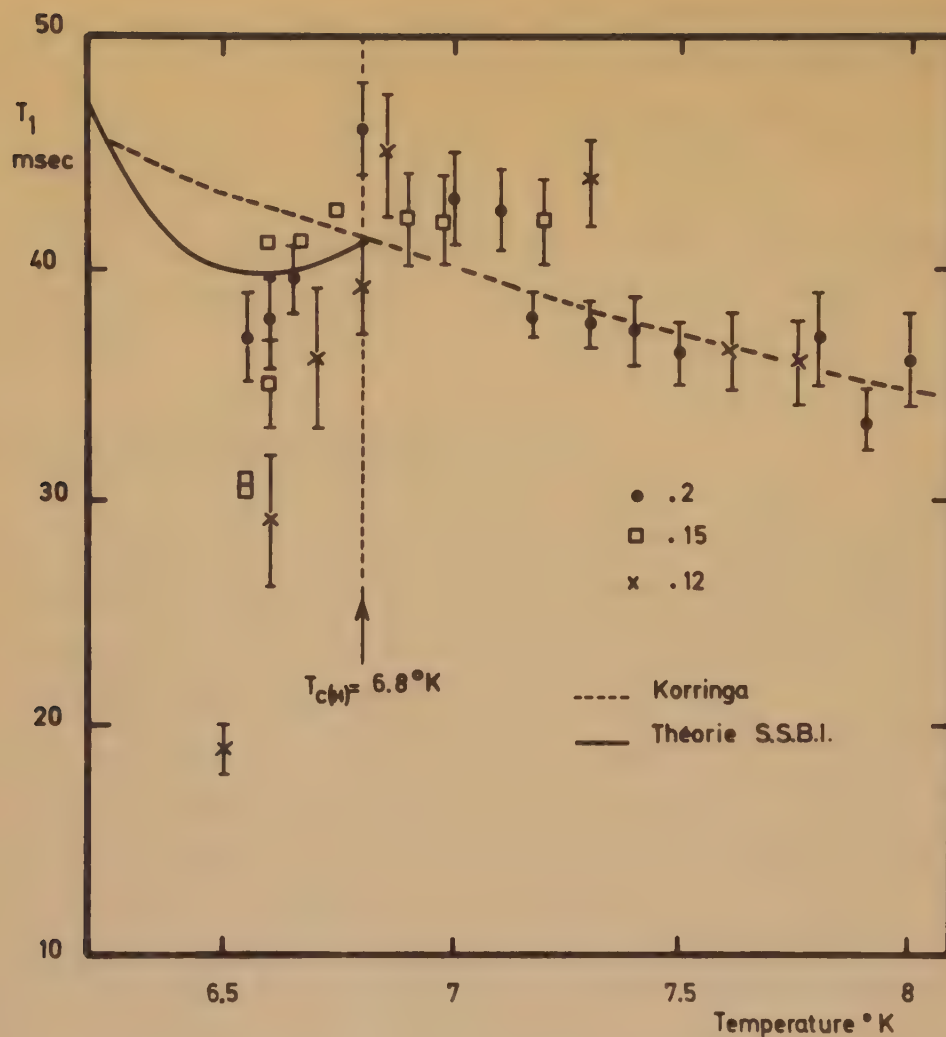


Figure 16 : Détail de la variation de T_1 en fonction de T , à la transition en présence d'un champ de 2.4 KOe.
Echantillon Nb (I). Les mesures sont faites pour des valeurs décroissantes de la puissance de l'émetteur, en unités arbitraires :

● : 0.2 , □ : 0.15 , X : 0.12

En ce qui concerne Nb(II), on a vu précédemment qu'à bas champ le T_1 mesuré était systématiquement un peu plus faible que celui calculé. Si ceci constitue le même type d'anomalie que dans l'échantillon le plus propre Nb(I), elle est 3 à 4 fois plus faible dans Nb(II).

Avant de discuter les origines possibles de l'anomalie, on présente une analyse critique de la méthode expérimentale. En conclusion du § B du chapitre I, le réchauffement de l'échantillon par la séquence saturante ne peut pas affecter de manière sensible la mesure du T_1 à la transition dans l'état supraconducteur, du moins à des températures pas trop éloignées de 4,2°K. Toutefois dans un champ de 2,4 Koe, la température de transition est de 6,8°K et le rapport des chaleurs spécifiques du gaz hélium et du niobium diminue sérieusement. On a analysé de plus près l'influence du réchauffement par impulsions sur le T_1 , pour le champ le plus bas, de 2,4 Koe. Une mesure de thermométrie nucléaire (voir I, § B) conduit à une différence de température de 0,1°K entre l'échantillon et le gaz hélium extérieur pendant la mesure de T_1 ; 0,1°K est le chiffre obtenu quand on applique le maximum de puissance de l'émetteur pendant les 5 impulsions de saturation, à 0,3°K de la transition $T_c(H)$.

Le chauffage est donc appréciable. Pour estimer l'importance de l'effet sur la mesure de T_1 , on réduit la puissance de l'émetteur du champ de radiofréquence, tout en s'assurant, dans l'état normal, que la saturation du spectre nucléaire reste complète. On peut voir sur la figure 16 que lorsque la puissance est réduite, la pente de T_1 , en dessous de la transition augmente et que la température à laquelle se produit la transition se rapproche de $T_c(H)$ ($T_c(H)$ est connue indépendamment, à partir des mesures de $H_{c2}(T)$ du chapitre IV, § E). La caractéristique essentielle de l'anomalie est donc indépendante du chauffage introduit par la méthode expérimentale. La chute brutale de T_1 ne peut pas être interprétée comme un saut de longue durée de la température, qui ferait passer l'échantillon dans l'état normal. Si cet effet se produisait, il tendrait à aplatir le "coude" de la transition. L'anomalie apparaît donc comme une propriété

intrinsèque de l'échantillon. On peut classer en deux catégories les causes possibles d'une relaxation anormale : ou bien la théorie S.S.B.I. utilisée dans la comparaison avec les mesures pourrait ne plus être valable près de T_{c0} ; ou bien il se produirait une relaxation additionnelle, due par exemple au mouvement des vortex. Nous envisageons successivement les deux possibilités ; nous verrons qu'aucune n'apporte une explication convaincante.

a) La chute brutale de T_1 est à rapprocher du comportement observé en champ nul⁽¹⁾ dans de nombreux supraconducteurs (cas B.C.S.) On peut d'ailleurs faire passer par les points expérimentaux suffisamment loin de $T_c(H)$ (figure 9) une courbe B.C.S. avec une largeur de bande interdite telle que $2\Delta_0 = 3,6 k_B T_{c0}$ et avec $A = 0,1$, de manière analogue à ce que l'on a fait pour Nb(II) (§ C.3.c, figure 14).

Toutefois cette analyse n'est pas correcte sur le plan théorique. En effet l'extension de la région S.S.B.I., telle qu'elle est définie dans les calculs du groupe de Hamburg⁽³⁹⁾, coïncide avec la région de linéarité de l'aimantation $M(H_{c2}-H)$, pour laquelle la solution d'Abrikosov est approximativement correcte⁽³⁴⁾. Dans le cas de Nb(I), les intervalles de température ainsi définis sont indiqués sur les différentes figures par l'extension de la courbe théorique en trait plein : ils sont toujours considérablement plus étendus que les régions expérimentalement anormales.

Nous pensons donc que la ressemblance avec un comportement du type B.C.S. juste à la transition est fortuit.

b) Les vortex en mouvement émettent des petits champs magnétiques, variant de manière aléatoire dans le temps, qui peuvent avoir des composantes perpendiculaires au champ extérieur non nulles (par exemple courbure du vortex, ou décrochage hors d'un centre de piégeage accompagné d'une déformation). Le spectre de bruit émis peut avoir une puissance finie à la fréquence de Larmor et induire des transitions magnétiques entre niveaux Zeeman nucléaires.

Lorsqu'une impulsion a réchauffé temporairement l'échantillon, et causé un saut de flux, les vortex reviennent à leur distribution d'équilibre sous l'influence de la pression magnétique extérieure. Toutefois on peut donner un argument général pour montrer que ce mécanisme ne peut pas relaxer les noyaux vers l'équilibre thermique. En effet l'énergie échangée par le réseau des vortex est fournie par l'alimentation du champ extérieur, maintenu constant. Cette alimentation est à une "température infinie" par rapport aux spins nucléaires et on peut appliquer le principe du bilan détaillé à ceux-ci. Le bruit de radiofréquence émis par les vortex aura tendance à saturer les niveaux Zeeman des spins nucléaires et non à les relaxer.

Si cet effet existait, on aurait pu le détecter de la manière suivante : le temps de retour τ à l'équilibre thermique est de l'ordre de ~ 50 fois T_1 . Les mouvements de vortex persistent probablement pendant cet intervalle de temps puisque la densité de vortex est fonction de la température, à champ constant. Pendant l'intervalle de temps $T_1 \ll t \ll \tau$, l'aimantation nucléaire prend une valeur d'équilibre M_0 qui devrait être inférieure à la vraie valeur d'équilibre M_{00} , si les spins nucléaires étaient partiellement saturés par le mouvement des vortex. A partir de l'équation de relaxation de l'aimantation nucléaire, on a

$$\frac{dM_Z(t)}{dt} = - \frac{M_Z - M_{00}}{T_1} - WM_Z = - (T_1^{-1} + W)(M_Z - M_0)$$

Si bien que le taux de saturation W par le mouvement des vortex est tel que

$$WT_1 \approx 1 - M_0/M_{00} \quad \text{pour} \quad 1 - M_0/M_{00} \ll 1.$$

On a trouvé expérimentalement que $WT_1 < 5\%$, qui est l'erreur expérimentale. Donc ce mécanisme est indétectable et ne peut pas expliquer l'anomalie de 50 à 100 % juste en dessous de $T_c(H)$.

Une autre cause possible de mouvement est l'agitation thermique du réseau de vortex. Ce type de mouvement présente un spectre de

bruit thermique et doit pouvoir relaxer les spins nucléaires vers l'équilibre thermique.

Eilenberger a calculé les fluctuations thermodynamiques du paramètre d'ordre près de H_{c2} ⁽⁶⁰⁾. A cause de la pénétration du flux sous forme d'un réseau de vortex, il y a un grand nombre de degrés de liberté et le système s'oppose beaucoup moins à de petites distortions, que dans un supraconducteur de première espèce où le paramètre d'ordre est constant. A température finie, et au voisinage de H_{c2} , il y a une infinité de solutions aux équations de G.L. (voir appendice 1). Eilenberger les représente sous la forme de petits déplacements du réseau de vortex hors de la position d'équilibre, qui est celle décrite par le modèle d'Abrikosov. Il calcule un système complet de ces modes de déplacements. Chaque mode est caractérisé par un vecteur d'onde k_z dans la direction du champ extérieur, et par un vecteur r_0 de déplacement dans le plan perpendiculaire à OZ. Le paramètre d'ordre $\psi(r)$, solution la plus générale des équations de G.L., est une combinaison linéaire de ces modes normaux. Le calcul de l'énergie libre pour cette valeur du paramètre d'ordre et l'application du théorème d'équipartition permet de calculer la moyenne thermique du coefficient de chaque mode dans $\psi(r)$. De la même manière on peut calculer la composante perpendiculaire au champ extérieur, $\delta B_{x\lambda}$ du petit champ fluctuant associé au mode λ , et sa moyenne thermique. Le calcul complet est présenté dans l'appendice 3.

Le taux de relaxation dû aux fluctuations est donné par une expression assez semblable à celle obtenue pour la relaxation par interaction de contact (I,3), mais où la fonction de corrélation de spin $\langle S(r,0) S(r,t) \rangle$ est remplacée par celle du petit champ fluctuant dépendant du temps :

$$\langle \delta B_{x\lambda}(r,t) \delta B_{x\lambda}(r,0) \rangle_S \rangle_{th} \quad (II,38)$$

où $\langle \rangle_S$ et $\langle \rangle_{th}$ désignent les moyennes spatiales et thermiques. Pour utiliser les moyennes thermiques calculées par Eilenberger, on a fait

l'approximation suivante : les fluctuations sont amorties en un temps ϵ_{λ}^{-1} où ϵ_{λ} est l'énergie du mode λ ($M = 1$). La fonction de corrélation (II,38) s'écrit maintenant :

$$\langle\langle \delta B_{x\lambda}^2 \rangle\rangle \exp(-\epsilon_{\lambda} t) \quad (\text{II},39)$$

Et le taux de relaxation R_f , dû aux fluctuations (appendice 3) devient :

$$R_f = \frac{1}{T_{1f}} \approx \gamma_n^2 \sum_{\lambda} \frac{\langle\langle \delta B_{x\lambda}^2 \rangle\rangle}{\epsilon_{\lambda}} \quad (\text{II},40)$$

Le problème est ramené au calcul de ϵ_{λ} , c'est-à-dire à la détermination de la relation de dispersion du mode λ caractérisé par le vecteur d'onde k_z et le vecteur de déplacement r_0 . Maki⁽⁶¹⁾ a calculé cette relation :

$$\epsilon_{\lambda} = D k_z^2 + C_{\lambda} (1 - H/H_{c2}) \quad (\text{II},41)$$

où D est le coefficient de diffusion dans l'état normal $D = \frac{v_F \ell}{3}$ et C_{λ} un coefficient dépendant du mode λ .

Avec la relation de dispersion (II,41), (II,40) conduit à un taux R_f très petit : pour Nb(I), à $T = 5^\circ\text{K}$ et $H = 0,9 H_{c2}(T)$, $T_{1f} \approx 10^6$ sec, ce qui est beaucoup trop long pour expliquer nos résultats.

M.Weger⁽⁶²⁾ a suggéré que les modes dans la direction Z pouvaient être purement diffusifs, c'est-à-dire que $\epsilon_{\lambda} = D k_z^2$. Ceci augmente considérablement l'efficacité du mécanisme, mais reste sans justification théorique jusqu'à présent.

Pour conclure, nous ferons les commentaires suivants sur le cas de la relaxation nucléaire près de T_{c0} :

- Pesch⁽⁴⁷⁾ a montré que la théorie S.S.B.I. permet de bien représenter les résultats de Fite et Redfield⁽⁸⁾ dans le vanadium, sans qu'il y ait un comportement anormal. Weger et al.⁽⁶³⁾ a observé un mode de relaxation des protons dans un hydrure supraconducteur

des alliages V-Ti, qui peut être attribué aux fluctuations thermiques de vortex. Toutefois les conditions expérimentales sont très différentes des nôtres (faible densité de vortex, loin de la transition) et les résultats ne peuvent pas être comparés directement.

- Masuda et Okubo⁽²³⁾ ont trouvé un accord entre leurs mesures sur V_3Sn et la théorie S.S.B.I. du cas sale, de Cyrot⁽³⁶⁾. Dans cette limite, la pente $\{d(R_S/R_N)/dT\}_{T \rightarrow T_c(H)}$ est proportionnelle au produit de la résistivité dans l'état normal par $(dH_{c2}/dT)_{T_c(H)}$ (voir les formules (II.18, 19, 20)). Le facteur est environ 50 à 100 fois plus grand dans V_3Sn que dans Nb(I), et l'observation d'une chute de T_1 à la transition du même ordre de grandeur dans les deux cas, met en lumière le caractère très anormal du comportement du niobium. L'absence d'anomalie dans V_3Sn , ainsi que le fait que le comportement anormal du Nb soit très sensible à la pureté de l'échantillon, suggère que l'importance de l'anomalie augmente avec le libre parcours moyen. Toutefois cette hypothèse est en contradiction avec l'absence d'anomalie dans le vanadium relativement pur⁽⁸⁾. Nous concluons que pour l'instant, il n'y a pas d'explication convaincante de cette anomalie.

D - RELAXATION SPIN-SPIN.

Le principe d'une expérience d'écho de spin est donné au Ch. I § A.1. Pour mesurer le temps T_2 d'amortissement de l'amplitude de l'écho on utilise une séquence composée d'une impulsion de 90° suivie après un temps τ d'une seconde impulsion d'un angle β . On mesure l'amplitude $a(2\tau)$ de l'écho au temps 2τ après la première impulsion, en fonction de τ . L'enveloppe d'écho, dans nos échantillons de niobium, est bien représentée par une exponentielle

$$a(2\tau) = a(0) \exp(-2\tau/T_2(\beta))$$

Permettant de définir le temps de relaxation homogène spin-spin T_2 . T_2 est une fonction de l'angle β .

Pour un spin nucléaire $> 1/2$ et en présence d'élargissements inhomogènes de nature à la fois magnétique et quadrupolaire, la formation de l'écho est un phénomène compliqué. Butterworth⁽¹⁰³⁾ a calculé la forme et l'amplitude de l'écho en fonction de l'angle β de la seconde impulsion en supposant que la raie est complètement recouverte par l'amplitude du champ tournant de radiofréquence, et que l'on peut négliger la relaxation homogène. Ces conditions ne sont pas remplies dans le cas de nos échantillons de niobium, et la théorie n'a qu'une valeur qualitative. Butterworth a montré que lorsque $\beta = 180^\circ$, la forme de l'écho est contrôlée uniquement par l'élargissement inhomogène magnétique, tandis que pour $\beta < 180^\circ$ la forme de l'écho est déterminée par un mélange hybride, d'effets magnétiques et quadrupolaires.

L'amplitude de l'écho maximum présente un maximum pour une certaine valeur de $\beta < 180^\circ$. L'enveloppe de l'écho "magnétique" ($\beta = 180^\circ$) est déterminée par tous les termes de couplage spin-spin qui ne commutent pas avec l'hamiltonien Zeeman. Ceci devrait permettre en principe de séparer les effets magnétiques des effets quadrupolaires. En fait le calcul de l'enveloppe d'écho dans le cas général

et pour $\beta < 180^\circ$ n'a jamais été entrepris, à cause des grandes difficultés algébriques.

Sur Nb(I) et Nb(II) le maximum de l'amplitude de l'écho a lieu pour $\beta \approx 30^\circ$. Pour $\beta = 180^\circ$, T_2 est le même dans l'état normal et supraconducteur : l'enveloppe de l'écho "magnétique" est donc insensible aux fortes inhomogénéités magnétiques de l'état supraconducteur, ce qui est cohérent avec la remarque faite plus haut sur les termes de l'hamiltonien nucléaire qui contribuent à cette enveloppe. D'autre part T_2 est une fonction fortement décroissante de β entre 10 et 90° , puis constant de 90° à 180° . Pour $\beta < 180^\circ$, on observe que T_2 diminue et tend vers $T_2(180^\circ)$ lorsque l'on pénètre dans l'état supraconducteur. Le comportement est le même pour les deux échantillons. Il n'y a pas d'interprétation simple du phénomène à cause de l'absence de description théorique de l'enveloppe d'écho pour $\beta < 180^\circ$.

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE DE FOURIER NUCLEAIRE

A - INTRODUCTION

B - METHODE EXPERIMENTALE

- 1/ Première transformation de Fourier
- 2/ Deuxième transformation de Fourier

C - MODELE POUR LE CALCUL NUMERIQUE DE LA PRECESSION LIBRE

- 1/ Réseaux périodiques - Calcul des moments de la fonction de distribution du champ local
- 2/ Calcul de la précession libre - Réseau périodique
- 3/ Calcul de la précession libre - Réseau désordonné

D - MESURE DE LA PRECESSION LIBRE AU VOISINAGE DE H_{C_2} - COMPARAISON AVEC LA THEORIE

E - ETUDE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION $f(h)$ PAR SPECTROSCOPIE DE FOURIER NUCLEAIRE

F - DEPLACEMENT DE KNIGHT DANS L'ETAT SUPRACONDUCTEUR

Notations utilisées

$h(r)$	=	champ local
H_v	=	champ aux coeurs des vortex
H_c	=	champ aux centres des mailles du réseau de vortex
H_s	=	champ aux "cols"
H_e	=	champ extérieur
$p(\omega)$	=	spectre R.M.N. dans l'état supraconducteur
$g(t)$	=	transformée de Fourier de $p(\omega)$
$G(t)$	=	partie lentement variable de $g(t)$
$P(\omega)$	=	intégrale de $R_e \{ \exp(i\omega t) g(t) \}$
$P_T(\omega)$	=	$P(\omega)$ tronquée
$l(\omega)$	=	lorentzienne, de l'état normal
$m(t)$	=	transformée de Fourier de $l(\omega)$
$M(t)$	=	partie lentement variable de $m(t)$
$\mathcal{L}(\omega)$	=	$\pi l(\omega) =$ intégrale de $R_e \{ \exp(i\omega t) m(t) \}$
$\mathcal{L}_T(\omega)$	=	$\mathcal{L}(\omega)$ tronquée
$f(h)$ ou $f(\omega)$	=	fonction de distribution des inhomogénéités magnétiques dans l'état mixte
$F(t)$	=	transformée de Fourier de f .

$$\gamma = \beta(2\kappa_2^2 - 1) = \text{coefficient reliant } -4\pi M \text{ à } H_{c2} - H$$

$$A = \frac{H_v - H_s}{H_v - B} = \text{coefficient dépendant de la symétrie du réseau}$$

$$D_{\text{eff}} = \text{facteur démagnétisant de l'échantillon.}$$

A - INTRODUCTION.

L'état mixte d'un supraconducteur de seconde espèce en présence d'un champ magnétique extérieur est caractérisé par la présence de lignes de flux magnétique⁽⁷¹⁾, écrantées par les courants supraconducteurs. Une coupe longitudinale d'une ligne de flux isolée montre que le paramètre d'ordre croît à partir de 0 sur une distance de l'ordre de $\xi(T)$, la longueur de cohérence, tandis que le champ magnétique décroît sur une longueur caractéristique $\lambda(T)$, la profondeur de pénétration, telle que $\lambda(T) > \xi(T)$. Pour des champs assez éloignés à la fois de H_{c1} et de H_{c2} , c'est-à-dire aux faibles ou aux moyennes densités de vortex, certaines expériences⁽²²⁾⁽²⁴⁾ ont confirmé les prédictions théoriques concernant l'arrangement ordonné des vortex⁽⁹³⁾⁽⁷⁶⁾ : elles sont compatibles avec une symétrie triangulaire du réseau de vortex, et excluent toute autre disposition comme par exemple un réseau à symétrie carrée. Enfin elles ont fourni quelques indications qualitatives sur la forme analytique de la variation du champ local autour d'une ligne de flux.

Les expériences que nous présentons, faites sur le niobium, se sont attachées à vérifier le modèle d'Abrikosov dans le domaine de champ $\frac{H_{c2}}{3} \leq H \leq H_{c2}$, en particulier au voisinage immédiat de $H_{c2}(T)$. Dans ce cas la densité de vortex devient importante, la distance moyenne entre deux vortex voisins est de l'ordre de $\xi(T)$ et les "coeurs normaux" de deux vortex voisins se touchent. De plus les mesures fournissent le paramètre $\kappa_2(T)$ indispensable au dépouillement des expériences de temps de relaxation spin-réseau. La mesure de l'aimantation par la méthode décrite élimine les effets dus à l'irréversibilité des échantillons, qui constituait un obstacle à l'utilisation des mesures d'aimantation classique (IV, § B). Le problème du déplacement de Knight est abordé en dernier lieu.

Les échantillons utilisés sont du niobium en poudre. Ce sont les mêmes échantillons Nb(I) et Nb(II) qui ont servi aux mesures de relaxation nucléaire spin-réseau (chapitre II). L'appareillage est décrit au chapitre I (§ A-2).

B - METHODE EXPERIMENTALE.

Deux méthodes utilisant la R.M.N. ont été employées dans le passé pour l'étude de la distribution du champ local dans l'état mixte. La première, utilisée par Redfield sur le vanadium⁽²⁾, consiste en un cyclage du champ, le signal nucléaire étant observé dans l'état normal après passage dans l'état supraconducteur. Dans le cas du vanadium pur la méthode présente l'avantage d'être utilisable dans toute l'étendue de l'état mixte, y compris au voisinage de H_{c1} .

La seconde méthode est basée sur une détection classique du signal nucléaire par "passage de Bloch", directement dans l'état supraconducteur. Delrieu l'a utilisée avec succès dans le cas du niobium⁽⁴⁾. Ces méthodes présentent l'une et l'autre des difficultés de mise au point expérimentales. Elles ont l'avantage de permettre une comparaison directe avec les calculs⁽⁹⁴⁾ de la distribution du champ local $h(x,y)$ entre les vortex, plus précisément la fonction

$$f(h) = \int_{\Sigma} \delta\{h(x,y) - h\} dx dy \quad (\text{III},1)$$

où Σ est la section du matériau suivant un plan perpendiculaire au champ extérieur. Nous présentons une nouvelle méthode, dont un des avantages est la relative simplicité de mise en oeuvre expérimentale. On mesure le spectre nucléaire directement dans l'état supraconducteur, à la différence de la méthode de cyclage⁽²⁾. On évite complètement les problèmes de relaxation inhomogène et les effets d'irréversibilité rencontrés par Delrieu⁽⁴⁾.

La méthode permet des mesures rapides de l'aimantation et du paramètre $\kappa_2(T)$ (appendice 1) dans une large gamme de température et de champ. Elle n'est pas limitée aux bas champs comme la méthode par cyclage de champ et évite les problèmes de dérive et de bruit inhérents à la méthode par passage de Bloch⁽⁴⁾. Sa principale limitation réside dans la complexité du dépouillement. Son principe s'apparente aux méthodes générales de spectroscopie Fourier, mais a été rarement

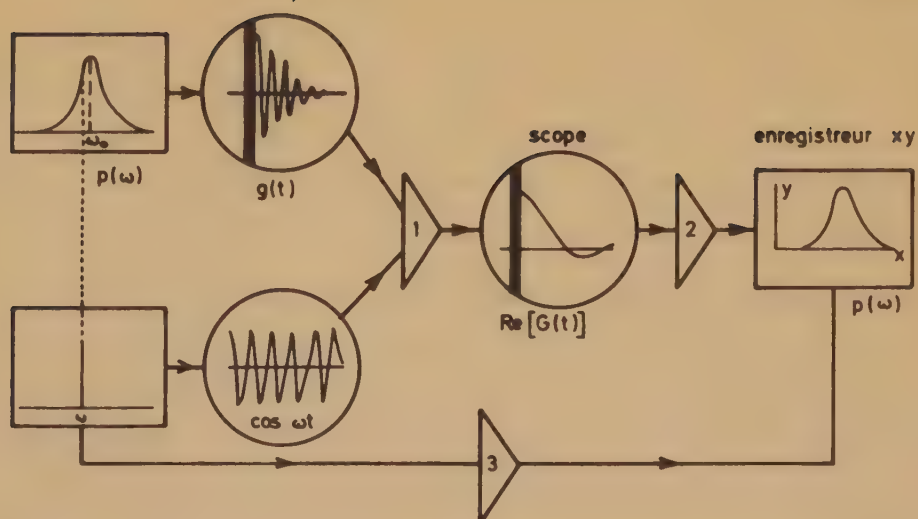


Figure 17 : Schéma de la méthode de spectroscopie de Fourier nucléaire. Une première transformation de Fourier fait passer du spectre $p(\omega)$ à la précession libre $g(t)$. L'opération 1 mélange $g(t)$ avec le signal de référence $\cos \omega t$, ce qui donne $\text{Re}[G(t)]$. L'opération 2 intègre $\text{Re}[G(t)]$ et un balayage sur tout le spectre redonne $p(\omega)$, sur l'enregistreur. L'opération 3 est une conversion digital $\rightarrow$ analogique de la fréquence ω . La barre verticale renforcée sur la scope représente l'impulsion qui précède le signal nucléaire.

utilisé en R.M.N. depuis que Clark l'a énoncé⁽⁹⁵⁾. Elle peut être décomposée en deux étapes, correspondant chaque fois à une opération voisine d'une transformation de Fourier idéale. Pour familiariser avec la méthode, nous en présentons un schéma simplifié avant d'entrer dans les détails. Ce schéma est figuré de façon symbolique sur la figure 17 ci-contre. Soit $p(\omega)^*$ le spectre en fréquence que l'on désire observer. Supposons que l'on sache obtenir expérimentalement sa transformée de Fourier $g(t)$. Comme le spectre a une certaine largeur, $g(t)$ ressemble à une sinusoïde amortie, de fréquence voisine de la fréquence centrale ω_0 de $p(\omega)$: c'est le signal de précession libre. Le temps d'amortissement de $g(t)$ est à peu près l'inverse de la largeur du spectre. Si maintenant on mélange la transformée $g(t)$ avec une onde pure de fréquence ω , et si l'on détecte le signal qui en résulte (triangle 1 sur la figure 17) on obtient un nouveau signal qui est grosso modo l'enveloppe de la partie oscillante de $g(t)$, mais modulée à la fréquence $\omega_0 - \omega$. Ceci constitue la première étape, qui peut être exploitée directement : la mesure de l'enveloppe à la fréquence $\omega = \omega_0$ (pour laquelle on minimise les battements) permet en principe de reconstituer $p(\omega)$, ou au moins de mesurer la largeur du spectre.

Pour faciliter la reconstitution de $p(\omega)$ à partir de l'enveloppe modulée, on effectue dans la seconde étape une opération d'intégration dans le temps (triangle 2). Le signal qui en résulte est proportionnel à $p(\omega)$: on enregistre le spectre en ordonnée (Y), tout en balayant la fréquence ω et en l'envoyant en abscisse (X) après mesure, et transformation en signal analogique (triangle 3). L'application pratique de ce schéma idéal est décrite ci-dessous.

I/ Première étape.

On mesure la précession libre (P.L.) des spins nucléaires polarisés dans un champ magnétique extérieur H , après une impulsion

* Voir liste des notations au début de ce chapitre.

de champ de radiofréquence de 90° (voir définitions chapitre I, § A-1).

Une telle mesure revient à observer les déphasages, au bout d'un temps t variable, des spins nucléaires tous alignés dans la même direction au temps 0.

Dans l'état mixte supraconducteur, aux inhomogénéités de nature microscopique (petits champs dipolaires créés par les spins voisins), viennent s'ajouter des inhomogénéités qui, à l'échelle des noyaux, sont à longue portée : celles dues à la variation du champ local dans l'échantillon. Le spectre R.M.N. en fréquence $p(\omega)$ est relié au produit de convolution

$$p(\omega) = \ell(\omega) \star f(\omega) \quad (\text{III}, 2)$$

du spectre $\ell(\omega)$ dans l'état normal par la fonction de distribution $f(\omega)$ de l'inhomogénéité magnétique due aux vortex. Pour atteindre $p(\omega)$ à partir de la P.L. on utilise le théorème général suivant⁽¹⁰⁾:

[Le signal de P.L. est la transformée de Fourier du spectre R.M.N. d'absorption.

Enoncé ainsi, ce théorème exprime une propriété mathématique alors qu'une mesure physique, dans le cas le plus général, ne donne pas directement la transformée de Fourier de $p(\omega)$. En effet, soit $H_1 \exp(i\omega t)$ le champ tournant, pendant l'impulsion de 90° . Supposons que $p(\omega)$ soit repéré par rapport à une fréquence ω_0 , qui peut dans certains cas être centre de symétrie. La transformée de Fourier de

$p(\omega)$ est $g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) p(\omega) d\omega = \exp(-i\omega_0 t) G(t)$ où

$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\Omega t) p(\Omega) d\Omega$, $\Omega = \omega - \omega_0$. $G(t)$ est une fonction lente-

ment variable par rapport à $\exp(-i\omega_0 t)$: le signal oscille à une vitesse angulaire très proche de ω_0 et son amplitude est amortie suivant une loi reliée à la forme de $G(t)$. Si l'on mesure directement l'amplitude de ce signal, soit $|G(t)|$, on perd une partie de l'information car $G(t)$ est complexe dans le cas général. $G(t)$ est réelle,

par exemple dans l'état normal, lorsque $p(\Omega)$ est une fonction paire de Ω . Dans le cas général il est nécessaire de faire une détection de phase. Pour cela, avant de détecter, on mélange avec un signal de référence $\exp(i[\omega t + \phi])$, c'est-à-dire que l'on forme $\exp(i[\omega t + \phi]) + g(t)$. Après détection, le signal est filtré avec une bande passante $\Delta\omega$, ne laissant passer que la partie lentement variable : $\Omega \ll \Delta\omega \ll \omega$. Pendant un intervalle de temps $t_2 - t_1$, court devant $1/\Omega$ mais long devant la période de Larmor, le signal mesuré est :

$$\propto \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} |\exp(i[\omega t + \phi]) + g(t)| dt. \text{ Dans les conditions de détection}$$

correcte, c'est-à-dire si $|g| \ll 1$, l'expression ci-dessus se transforme en

$$|g(t)| \cos\{(\omega - \text{Arg}\{g(t)\})t + \phi\} = R_e\{\exp\{i(\omega t + \phi)\}g(t)\} \quad (\text{III}, 3)$$

$$= R_e\{\exp\{i[(\omega - \omega_0)t + \phi]\}G(t)\}.$$

Ainsi pour $\omega = \omega_0$, la mesure consiste à effectuer la combinaison linéaire

$$\cos\phi R_e\{G(t)\} - \sin\phi I_m\{G(t)\}. \quad (\text{III}, 4)$$

En prenant $\phi = 0$ et $\frac{\pi}{2}$, on obtient en principe toute l'information puisque $R_e\{G(t)\}$ est la transformée de Fourier de la partie paire de $p(\Omega)$ et $-I_m\{G(t)\}$ celle de sa partie impaire.

Dans la section consacrée aux résultats expérimentaux nous donnons un exemple de la méthode, appliquée au voisinage de H_{c2} . La comparaison entre $R_e\{G(t)\}$ mesuré et calculé donne une preuve expérimentale de l'existence d'un réseau régulier de vortex dès moins d'un dixième de degré en dessous de la transition. Toutefois, cette méthode, utile au voisinage de la transition, est insuffisante pour une étude plus fine de la fonction $p(\omega)$ à cause du temps mort électronique (voir plus loin).

On passe alors à la seconde étape de la méthode :

2/ Deuxième étape.

On opère une transformation de Fourier inverse, par intégration électronique* sur le signal de précession libre, de manière à retrouver la fonction $p(\omega)$. Le signal détecté puis filtré (III,3) devient :

$$\begin{aligned} R_e \{ \exp\{i(\omega t + \phi)\} g(t) \} &= R_e \left[\exp\{i(\omega t + \phi)\} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega' t) p(\omega') d\omega' \right] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(\omega') \cos\{(\omega - \omega')t + \phi\} d\omega' \end{aligned} \quad (\text{III},5)$$

Pour $\phi = 0$, la fonction est paire en t , si bien qu'en intégrant le signal détecté de $t = 0$ à ∞ , on obtient :

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \int_0^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} p(\omega') \cos\{(\omega - \omega')t\} d\omega' \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} p(\omega') \cos\{(\omega - \omega')t\} d\omega' = \pi p(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III},6)$$

On retrouve donc la fonction $p(\omega)$ du point de départ. Toutefois pour adapter ce schéma idéal à une expérience réelle, il faut tenir compte des limitations introduites par la mesure elle-même :

- Le théorème concernant la transformée de Fourier, point de départ de la méthode, n'est valable que si l'amplitude H_1 du champ tournant est supérieure à la largeur du spectre $p(\omega)$.

*

L'opération est effectuée par un box-car⁽⁹⁶⁾ : l'ouverture répétée d'une porte permet de charger un condensateur par le signal nucléaire. La constante de temps de charge du condensateur doit être longue devant la durée de la porte et courte devant la durée totale du balayage du spectre.

- La deuxième transformation ne peut pas être faite à partir du temps 0, mais seulement à partir du "temps mort" t_m qui est le temps d'amortissement de l'électronique après l'impulsion.

La seconde restriction a des conséquences importantes. Elle entraîne d'abord une perte d'information, aux temps courts, sur la P.L.. Physiquement cela signifie que l'on perd de l'information concernant les spins dont la fréquence est la plus éloignée de la fréquence centrale ω_0 , puisque ce sont eux qui se déphasent le plus rapidement. D'autre part l'intégration électronique conduit à la fonction tronquée

$$P_T(\omega) = \int_{t_m}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} p(\omega') \cos\{(\omega - \omega')t\} d\omega' \quad (\text{III},7)$$

où $p(\omega)$ est déterminé par (III,2). $P_T(\omega)$ peut s'écrire à partir de $\mathcal{L}_T(\omega)$ qui est la fonction tronquée correspondante, dans l'état normal,

$$\mathcal{L}_T(\omega) = \int_{t_m}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \ell(\omega') \cos\{(\omega - \omega')t\} d\omega' \quad (\text{III},8)$$

On trouve immédiatement que :

$$P_T(\omega) = f(\omega) * \mathcal{L}_T(\omega) \quad (\text{III},9)$$

Finalement le signal enregistré est obtenu en balayant la fréquence (ou le champ) et en mesurant $P_T(\omega)$ en fonction du paramètre de balayage.

L'expression (III,9) fait apparaître ce que l'étape N° 2 fait gagner par rapport à l'étape N° 1. En effet l'information perdue pour $t < t_m$ dans $R_e\{G(t)\}$, est en principe complètement restituée dans (III,9) puisque $f(\omega)$ y figure explicitement. Toutefois $\mathcal{L}_T(\omega)$ est une fonction oscillante de $\Omega = \omega - \omega_0$, ce qui complique le dépouillement.

Le calcul de $\mathcal{L}_T(\Omega)$ est simple car $\ell(\Omega)^*$ est une lorentzienne. Dans l'état normal, la P.L. c'est-à-dire la partie lentement variable $M(t)$ de la transformée de Fourier de $\ell(\Omega)$, est définie à partir de :

$$m(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \ell(\omega) d\omega = \exp(-i\omega_0 t) M(t) \quad (\text{III}, 10)$$

$M(t)$ se présente expérimentalement sous la forme d'une exponentielle unique $\exp(-t/T_2^*)$, sur au moins 40 db, pour les deux échantillons Nb(I) et Nb(II) (voir aussi, dans le cas du Nb, la référence⁽²⁵⁾). Il en résulte que :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_T(\omega) &= \int_{t_m}^{\infty} M(t) \cos(\Omega t) dt \\ &= \frac{T_2^*}{1 + (\Omega T_2^*)^2} \exp\{-t_m/T_2^*\} \{\cos(\Omega t_m) - \Omega T_2^* \sin(\Omega t_m)\} \end{aligned} \quad (\text{III}, 11)$$

$\mathcal{L}_T(\omega)$ est le produit de la lorentzienne $\frac{T_2^*}{1 + (\Omega T_2^*)^2}$ par un facteur

d'amortissement $\exp\{-t_m/T_2^*\}$ et une fonction oscillante, paire en Ω . Dans la pratique $T_2^*/2 \leq t_m \leq T_2^*$. La fonction oscillante est presque périodique en Ω , avec une période $\sim \frac{\pi}{t_m}$ (figure 24).

En conclusion, la méthode permet en principe de mesurer $p(\omega)$. Toutefois à cause du caractère oscillant de $\mathcal{L}_T(\omega)$, on ne peut atteindre facilement la forme analytique de $p(\omega)$ que si t_m est beaucoup plus court que T_2^* et aussi que $1/\Delta\omega$ où $\Delta\omega$ est la largeur en fréquence de $f(\omega)$. Ce n'est pas le cas pour le Nb, si bien que la méthode ne permet pas une mesure rigoureuse de $p(\omega)$.

Par contre, dans le cas où le spectre possède une structure plus ou moins complexe, elle permet de déterminer avec précision les positions des accidents de cette structure.

* Voir les notations au début du chapitre.

L'intégration du signal fournit sensiblement plus d'information que la simple mesure de la précession libre parce qu'elle est faite en balayant le spectre R.M.N. sur toute son étendue.

C - MODELE POUR LE CALCUL NUMERIQUE DE LA PRECESSION LIBRE.

On construit d'abord un modèle analytique de la fonction de distribution (III,1) du champ local. Ce modèle est un modèle "minimum", c'est-à-dire qu'il n'utilise pas, en principe, un nombre de paramètres supérieur à celui que les expériences de spectroscopie de Fourier nucléaire, dont le principe est décrit au § A, peuvent fournir. Le modèle est construit pour les deux réseaux périodiques les plus intéressants à priori : réseaux "triangulaire" et "carré". C'est l'objet du paragraphe 1. A partir de ce modèle, on calcule la P.L. (§ 2). Le paragraphe 3 est consacré au cas hypothétique du réseau désordonné.

1/ Réseaux périodiques - Calculs des moments de la fonction de distribution.

La solution approchée de l'équation de G.L., pour le paramètre d'ordre ψ_L , proposée par Abrikosov au voisinage de H_{c2} est à la base des descriptions couramment utilisées pour le réseau de vortex (appendice 1). Le champ local h est, d'après (A₁,3) proportionnel à $|\psi_L|^2$. Cependant la R.M.N. ne mesure pas directement h mais sa fonction de distribution $f(h)$ définie par (III,1).

$f(h)$ a été calculée par Lasher⁽⁹⁴⁾ pour des réseaux d'Abrikosov présentant une symétrie triangulaire ou carrée. On fait la comparaison des mesures avec les calculs pour ces deux réseaux, car d'un point de vue thermodynamique, ils sont très proches l'un de l'autre (appendice 1).

Le calcul final de Lasher est numérique, et ne conduit pas à une forme analytique (figure 18). Cependant la méthode expérimentale que nous utilisons ne permet pas une détermination très détaillée de la forme analytique de $f(h)$, mais plutôt des positions de ses principales structures. On s'est donc contenté d'une forme analytique simplifiée et maniable dans les calculs, bien que proche de la courbe calculée par Lasher. Cette forme analytique est suggérée par la singularité logarithmique de $f(h)$ au voisinage de $h = H_s$, où s désigne les milieux des segments joignant deux vortex voisins (figure 18). Dans l'espace réel la carte du champ local présente une structure en forme de col au voisinage de s , ce qui est la cause de la singularité logarithmique. La fonction d'essai, en coordonnées réduites $x = (h - H_s)/(H_v - H_c)$ s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} f(x) &= G_1 + G_2 \operatorname{Log}(-x) & -\rho < x < 0 \\ &= G_3 + G_4 \operatorname{Log}(x) & \sigma < x < 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 12)$$

Elle est représentée figure 19. Les bornes de l'abscisse x sont :

$$\left. \begin{aligned} \rho &= (H_s - H_c)/(H_v - H_c) \\ \sigma &= (H_v - H_s)/(H_v - H_c) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 13)$$

H_v = champ aux coeurs des vortex (points v de la figure 18)

H_c = champ aux centres des mailles du réseau (points c de la figure 18)

H_s = champ aux cols (points s).

Les paramètres $H_v - H_c$ et $H_s - H_c$ ont été calculés⁽⁹⁴⁾⁽⁹⁷⁾ en fonction de $H-B$, pour $H \leq H_{c2}$ et pour toute valeur de κ_2 , dans le cas de réseaux à symétrie triangulaire et carrée.

$$\left. \begin{aligned} \text{Pour un réseau triangulaire: } H_v - H_c &= 1.46(H-B), \quad H_s - H_c = 0.12(H-B) \\ \text{Pour un réseau carré: } H_v - H_c &= 1.67(H-B), \quad H_s - H_c = 0.49(H-B) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 14)$$

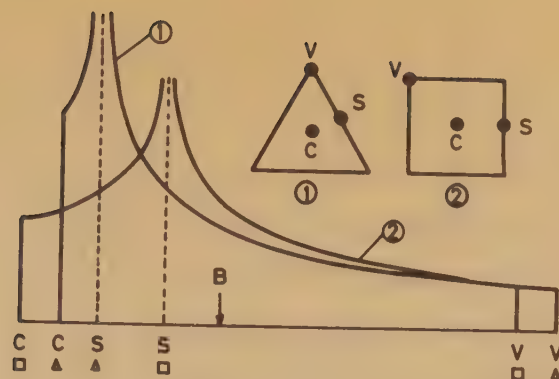


Figure 18 : Fonction de distribution du champ local, calculée pour :

- ①: une maille triangulaire
 ②: une maille carrée
- } les fonctions ne sont pas normalisées,
 } le champ est porté en abscisse.

La position de l'induction B coïncide pour les deux types de réseau. Noter les différences entre les positions de H_G , le champ local au "col" S . Les vortex sont centrés sur les sommets V de la maille. C désigne le centre géométrique de la maille.

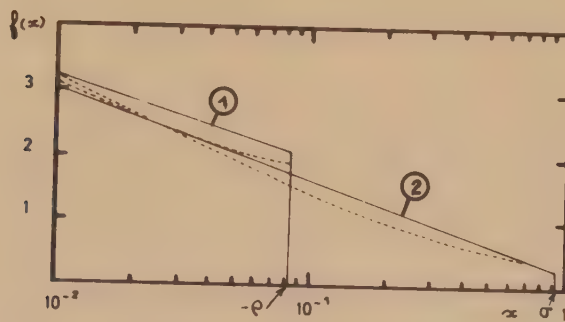


Figure 19 : Fonction de distribution normalisée, en fonction du champ réduit x en coordonnée logarithmique, pour un réseau triangulaire.

----- calculs de Lasher, ——— modèle analytique (IV, 12)

①: $-\rho < x < 0$

②: $0 < x < \sigma$

Enfin (H-B) se calcule en fonction de $H_{c2}-H$ à partir de $(A_1, 4)$. La fonction d'essai (III,12) utilise les coefficients G_i dont trois sont indépendants, le quatrième pouvant être obtenu à partir des trois autres en normalisant la fonction de distribution $f(h)$ à l'unité. Comme le montre la figure 18, dans le cas des réseaux carré et triangulaire, il y a trois champs singuliers H_s , H_v et H_c , qui sont susceptibles d'être observés comme structures dans le spectre mesuré. Donc à priori le modèle choisi n'introduit pas plus de paramètres que ceux qui peuvent être mesurés. Pour calculer les coefficients G_i , nous n'avons pas cherché à faire coïncider par tâtonnements la fonction d'essai (III,12) avec la courbe calculée par Lasher, mais nous avons eu recours à une méthode plus physique. En effet, on peut évaluer les G_i à partir des premiers moments $\langle x^n \rangle$ de la fonction $f(x)$, de manière à assurer la consistance de la fonction f avec les équations de G.L. Après cela, on a vérifié le bon accord entre (III,12) et les calculs de Lasher (figure 19). D'autre part le calcul des moments est utile pour construire un modèle de réseau désordonné.

- La méthode est la suivante : il y a deux manières de calculer les moments $\langle x^n \rangle$. Premièrement le moment d'ordre n , centré en $x = 0$, de la fonction d'essai, est une combinaison linéaire des coefficients G_i :

$$\langle x^n \rangle = \frac{\sigma^{n+1}}{n+1} \{ G_3 + G_4 \left(\text{Log} \sigma - \frac{1}{n+1} \right) \} + (-1)^n \frac{\rho^{n+1}}{n+1} \{ G_1 + G_2 \left(\text{Log} \rho - \frac{1}{n+1} \right) \} \quad (\text{III}, 15)$$

(et inversement les G_i (1-4) peuvent être calculés à partir des $\langle x^n \rangle$ ($n = 0-3$)). Deuxièmement on peut relier les $\langle x^n \rangle$ aux moments $\langle (h - \langle h \rangle)^n \rangle = M_n$ qui peuvent être calculés à partir de la solution d'Abrikosov. Toutefois il n'est pas indispensable d'utiliser la forme explicite de cette solution et on peut se contenter du développement en série de Fourier de $h(r)$. Le modèle de la série de Fourier est suffisant, comme on le vérifiera à partir des relations de normalisation de l'appendice 1.

- Nous donnons maintenant les détails du calcul :

Les $\langle x^n \rangle$ sont reliés aux premiers moments M_n , calculés à partir du centre de gravité B de $f(h)$ par :

$$\begin{aligned} \langle x^0 \rangle &= 1, & \langle x^1 \rangle &= (B - H_s) / (H_v - H_c) \\ \langle x^2 \rangle &= N^2 \{ M_2 + \langle x^1 \rangle^2 \}, & \langle x^3 \rangle &= N^3 \{ M_3 + 3M_2 \langle x^1 \rangle + \langle x^1 \rangle^3 \} \end{aligned} \quad (\text{III}, 16)$$

où N est le facteur de normalisation $(H_v - H_c)^{-1}$.

$M_0 = \langle x^0 \rangle = 1$ exprime la normalisation. $M_1 = 0$, par définition de l'induction macroscopique B.

On a calculé les moments successifs, jusqu'au quatrième, en utilisant le développement en série de Fourier de $h(\tilde{r})$, limité à un certain nombre de termes, beaucoup plus simple que la forme explicite d'Abrikosov. Nous vérifions sa validité en utilisant un théorème sur le second moment déduit de l'appendice 1. Le modèle de la série de Fourier tronquée a déjà été utilisé par Redfield⁽²⁾ et Cribier et al⁽⁹²⁾.

Le modèle est justifié parce que les coefficients de Fourier calculés décroissent très rapidement.

Le champ local $h(\tilde{r})$ au point $\tilde{r}$ peut être développé suivant

$$h(\tilde{r}) = \sum_i A_i \cos(\tilde{k}_i \cdot \tilde{r}) \quad (\text{III}, 17)$$

les $\tilde{k}_i$ sont les vecteurs du réseau réciproque du réseau de vortex. En se limitant aux trois premières zones de Brillouin, on peut calculer les premiers coefficients A_i en fonction des valeurs que prend le champ local en certains points de haute symétrie du réseau : points v, c et s définis plus haut.

Pour le réseau triangulaire

$$A_1 = 0.34(H-B), \quad A_2 = 10^{-2}(H-B), \quad A_3 = -2 \times 10^{-3}(H-B) \quad (\text{III}, 18)$$

et pour le réseau carré

$$A_1 = 0.42(H-B), \quad A_2 = 8 \times 10^{-2}(H-B), \quad A_3 = -4 \times 10^{-3}(H-B)$$

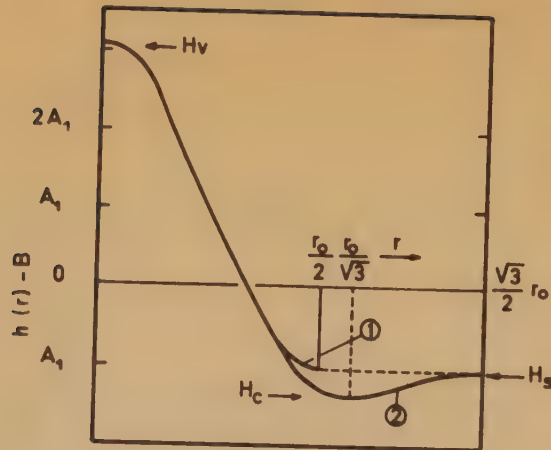


Figure 20 : Champ local dans la maille triangulaire, d'après le modèle de la série de Fourier (IV, 18), en fonction de la position r :

- ① dans la direction $\vec{VS}$ (joignant deux vortex voisins)
- ② dans la direction $\vec{VC}$ (joignant un vortex au centre de la maille)

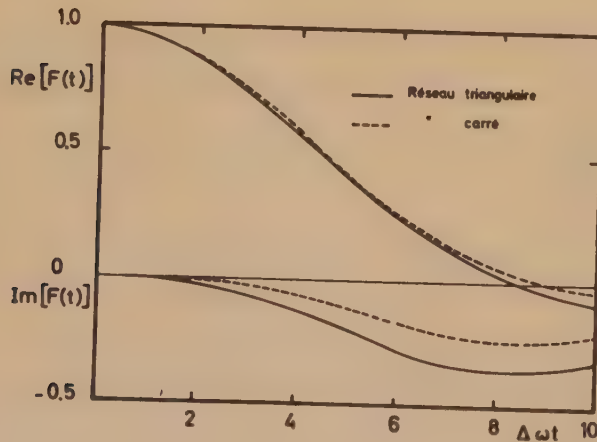


Figure 21 : Composantes réelles et imaginaires de la fonction universelle $F(t)$, transformée de Fourier de la fonction de distribution du champ local. $\Delta\omega$ désigne la différence $\omega_v - \omega_c$.

—— réseau triangulaire, ----- réseau carré.

Les indices 1, 2 et 3 désignent maintenant les numéros des zones de Brillouin successives. La rapide convergence des coefficients vers 0 lorsque $|k_1|$ augmente, montre que le modèle est bien adapté au problème. La modulation du champ local à l'intérieur de la maille élémentaire est montrée figure 20, pour les deux directions $\vec{V}_s$ et $\vec{V}_c$. Cette convergence entraîne également que, à partir de $n = 2$, les moments M_n sont donnés avec une précision convenable à partir du seul coefficient A_1 .

Pour le réseau triangulaire : $M_2 \approx \frac{3}{2}A_1^2$, $M_3 \approx \frac{3}{2}A_1^3$, $M_4 \approx \frac{45}{8}A_1^4$ (III,19)

Pour le réseau carré : $M_2 \approx A_1^2$, $M_3 \approx 0$, $M_4 \approx \frac{9}{4}A_1^4 \dots$

Dans le cas du réseau carré $M_3 \approx 0$ parce que le spectre est plus symétrique que celui du réseau triangulaire (figure 18). On fait le contrôle suivant sur la valeur de M_2 :

M_2 se calcule à partir des relations générales qui résultent de la normalisation du paramètre d'ordre en dessous de H_{c2} (appendice 1).

De $(A_1,3)(A_1,2)$ et $(A_1,2')$:

$$M_2 = \left(\frac{4\pi e}{mc}\right)^2 \{ \langle |\psi_L|^4 \rangle - \langle |\psi_L|^2 \rangle^2 \} ,$$

qui, exprimé en fonction de B conduit à

$$M_2 = (B-H)^2 (\beta - 1) \quad (\text{III},20)$$

Soit $M_2/(B-H)^2 = 0,16$ pour le réseau triangulaire et 0,18 pour le réseau carré. Le modèle du développement en série de Fourier conduit à 0,174 pour le réseau triangulaire et 0,176 pour le réseau carré. Etant donné le modèle choisi, la différence n'est pas significative ; elle ne l'est pas non plus entre les valeurs de M_2 des deux types de réseau, à cause de la faible variation de β ⁽⁷⁶⁾.

On dispose maintenant de tous les éléments nécessaires à la construction de la fonction d'essai. A partir de (III,15), (III,16),

(III,18) et (III,19) on calcule les $\langle x^n \rangle$ puis les coefficients G_i :

$$\begin{aligned} \text{Réseau} \left\{ \begin{array}{l} \langle x^1 \rangle = 0.233, \langle x^2 \rangle = 0.135, \langle x^3 \rangle = 0.088, \langle x^4 \rangle = 0.0626 \\ \text{trian-} \\ \text{gulaire} \end{array} \right. & \quad (III,21) \\ & \quad G_1 = 0.837, G_2 = -0.500, G_3 = 0.236, G_4 = 0.576 \quad (III,22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Réseau} \left\{ \begin{array}{l} \langle x^1 \rangle = 0.108, \langle x^2 \rangle = 0.075, \langle x^3 \rangle = 0.022, \langle x^4 \rangle = 0.013 \\ \text{carré} \end{array} \right. & \quad (III,21') \\ & \quad G_1 = 0.550, G_2 = -0.359, G_3 = 0.274, G_4 = -0.431 \quad (III,22') \end{aligned}$$

La fonction $f(x)$ calculée à partir des G_i ci-dessus, pour un réseau triangulaire, est comparée sur la figure 19 à la fonction de distribution calculée par Lasher. L'accord est correct. Pour faire ressortir la singularité logarithmique en $x = 0$ (poins s), x est porté en coordonnées logarithmiques.

2/ Calcul de la P.I. pour un réseau périodique représenté par le modèle ci-dessus.

La première étape, au paragraphe B, consiste à mesurer la fonction $R_e\{G(t)\}$, composante lentement variable de la transformée de Fourier de la partie paire du spectre nucléaire $p(\omega)$ (voir schéma de la figure 17. La transformée de Fourier du produit de convolution (III,2) permet de mettre $R_e\{G(t)\}$ sous la forme du produit simple $R_e\{G(t)\} = M(t) R_e\{F(t)\}$. $M(t)$, définie en (III,10) est égale à $\exp(-t/T_{2N}^*)$ et représente la contribution de l'élargissement dipolaire, présent dans l'état normal ; $R_e\{F(t)\}$ est la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction de distribution $f(\omega)$. $R_e\{F(t)\}$ est représentée sur la figure 21, calculée à partir de la fonction d'essai décrite au paragraphe 1. La courbe de la figure 21 est universelle parce qu'on peut la tracer en fonction du paramètre sans dimension $\Delta\omega t$ où t est le temps et $\Delta\omega = \omega_v - \omega_c$, la différence

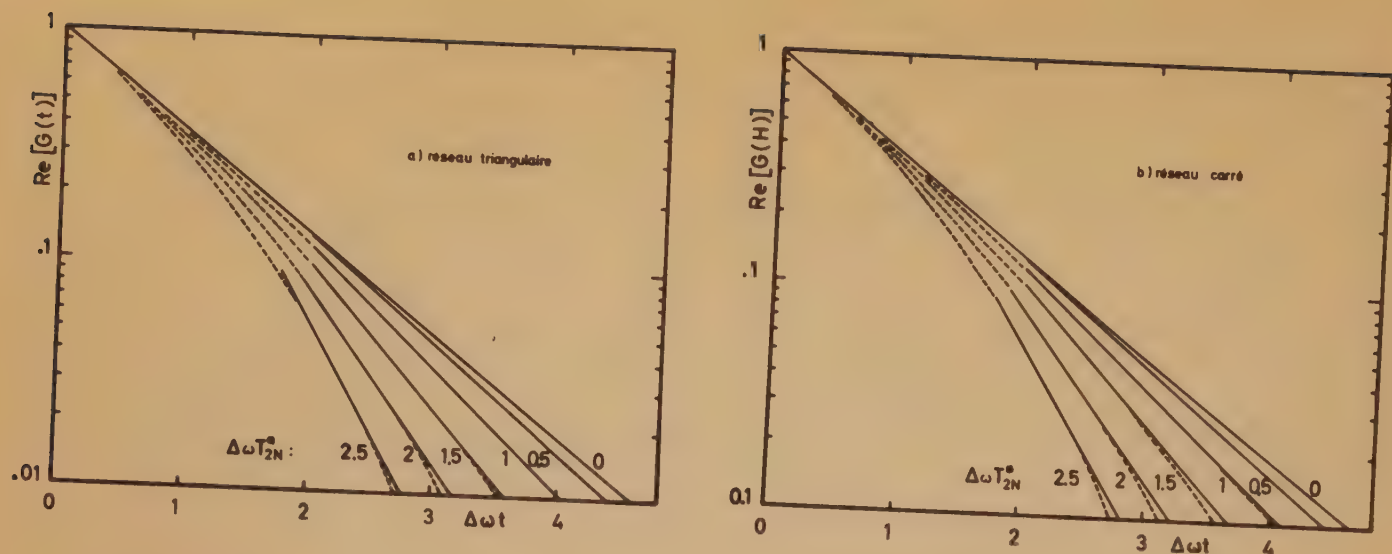


Figure 22 (a, et b) : Fonction $\text{Re} [G(t)]$ calculée, en fonction de $\Delta\omega t$. $\Delta\omega t$ a le même sens que dans la figure 21. Le réseau de courbes est tracé pour différentes valeurs du paramètre $\Delta\omega T_{2N}^*$.

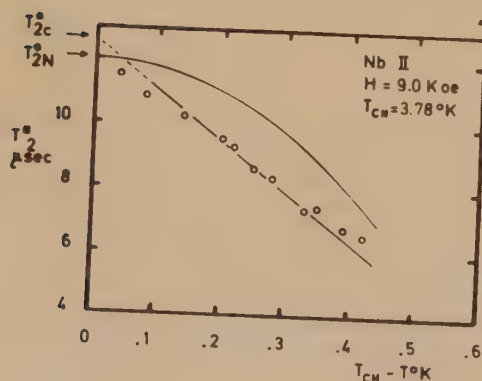


Figure 23 : Variation de T_2^* avec $T_{c(H)} - T$ juste en dessous de la transition. $\circ$: T_2^* mesuré.

Le segment de droite représente le T_2^* calculé pour un réseau triangulaire. La branche de parabole représente la même variation calculée pour un réseau désordonné.

entre les fréquences de Larmor dans les champs H_v et H_c . Il en est de même des fonctions $R_e\{G(t)\}$, représentées sur la figure 22a et b, pour différentes valeurs de $\Delta\omega T_{2N}^*$. La possibilité même de tracer ces courbes universelles est due au fait que la fonction f ou plus exactement les bornes $-\rho$ et σ de cette fonction s'expriment à partir du seul paramètre $\Delta\omega$, une fois fixée la symétrie du réseau, grâce aux relations (III,13). Expérimentalement, on fait des mesures à champ constant et à température variable, et la P.L. est mesurée en fonction de $T_c(H)-T$, la distance en température à la transition. Il suffit d'utiliser les relations (III,14) et (A₁,4) pour obtenir $R_e\{G(t)\}$ en fonction de $T_c(H)-T$.

Comme les mesures ne permettent pas d'explorer toute la forme de $R_e\{G(t)\}$ à cause du temps mort (voir § B.2), on a représenté en trait plein sur la figure 22 la partie susceptible d'être comparée à une mesure réelle. En échelle logarithmique, on peut approcher cette partie par une droite, et définir un temps unique T_2^* en fonction de $\Delta\omega$, c'est-à-dire de $T_c(H)-T$, par la transformation expliquée ci-dessus. Le calcul numérique de T_2^* ainsi défini conduit à une loi linéaire donnée par

$$T_2^*(T)/T_{2c}^* = 1 - (T_c(H) - T)/\tau \quad (\text{III},23)$$

où T_{2c}^* est légèrement supérieur à T_{2N}^* ($1,05 \pm 0,02 T_{2N}^*$). Le coefficient τ peut se mettre sous la forme :

$$\tau = -c \frac{2\kappa_2^2\{T_c(H)\} - 1}{T_{2c}^*\{dH_{c2}/dT\}_{T_c(H)}} \quad (\text{III},24)$$

κ_2 et dH_{c2}/dT interviennent à cause de la transformation $\Delta\omega \rightarrow T_c(H)-T$ et la symétrie du réseau est prise en compte par le seul coefficient c : $c = 0,507$ pour un réseau triangulaire et $0,470$ pour un réseau carré, en μs koe. A cause des petits écarts au caractère exponentiel de la fonction $R_e\{G(t)\}$ dans la partie utilisée, c est calculée à ± 10 % près.

En résumé, le fait important qui résulte de la théorie ci-dessus, vient de la dépendance linéaire en $T_c(H)-T$ de (III,23), qui implique à la transition une variation brusque de T_2^* . Ce fait sera utilisé au chapitre D.

3/ Cas d'un réseau désordonné.

Au paragraphe C.1 le modèle de la série de Fourier permettait un calcul simple des moments M_n successifs de $f(h)$. On pourrait être tenté de se satisfaire d'un simple développement en série de Taylor de la fonction $G(t)$, pour évaluer la forme de la P.L. :

$$G(t) = \sum_n \frac{t^n}{n!} (-i)^n M_n \quad (\text{III},25)$$

en utilisant ces moments M_n . Dans le cas d'un réseau ordonné cette méthode n'est pas correcte à cause de l'existence de la singularité logarithmique : le développement (III,25) n'a pas de sens. Par contre c'est le type de modèle qui peut être utilisé dans le cas d'un réseau désordonné, ne comportant pas de singularité. Nous l'avons utilisé pour montrer que juste en dessous de H_{c2} , le réseau est tout de suite ordonné, et qu'il n'y a aucune évidence pour l'existence même limitée d'un réseau désordonné (§ D).

L'absence de singularité autorise le développement en série de Taylor de $R_e\{G(t)\}$, en fonction des moments M_n :

$$1 - (2\pi\gamma_n)^2 \frac{M_2}{2} t^2 + (2\pi\gamma_n)^4 \frac{M_4}{4!} t^4 + \dots \quad (\text{III},26)$$

Ce développement ressemble aux premiers termes d'une gaussienne de second moment M_2 , soit :

$$1 - (2\pi\gamma_n)^2 \frac{M_2}{2} t^2 + (2\pi\gamma_n)^4 \frac{M_2^2}{8} t^4 + \dots \quad (\text{III},27)$$

Dans (III,26) et (III,27) γ_n est le rapport gyromagnétique nucléaire.

Pour une gaussienne pure $M_4 = 3M_2^2$. Pour un réseau désordonné dont les mailles sont soit à peu près carrées, soit à peu près triangulaires, les expressions (III,19) montrent que M_4/M_2^2 est voisin de 2.5. On a construit le produit de la quasi-gaussienne (III,26) avec la fonction de forme de la P.L. dans l'état normal, soit $\exp(-t/T_{2N}^*)$. Ceci permet de définir un $T_2^*(T)$ calculé, dans le même intervalle que précédemment pour un réseau ordonné. Le calcul montre que $T_2^*(T)$ a une allure parabolique en dessous de $T_c(H)$, avec une pente nulle à l'origine ce qui est qualitativement différent du résultat prévu au chapitre précédent pour un réseau ordonné.

D - MESURE DE LA P.L. AU VOISINAGE DE H_c - COMPARAISON AVEC LA THEORIE.

Nous avons mesuré au box-car⁽⁹⁶⁾ la décroissance dans le temps du signal de P.L.. On opère toujours à la même fréquence ω_N , celle du centre du spectre dans l'état normal, afin d'éviter un réglage aléatoire du champ à chaque température de mesure. Cette circonstance introduit un petit écart quantitatif entre les résultats expérimentaux et les calculs, mais n'affecte pas les conclusions essentielles. Les mesures sont faites dans un intervalle d'environ trois dixièmes de °K en dessous de $T_c(H)$. Au delà, le temps caractéristique de la P.L. devenant une petite fraction du temps mort, le rapport signal/bruit se détériore.

Le réglage de la phase ϕ de la référence servant à hétéro-dyniser le signal est fait dans l'état normal, de manière à mesurer directement $R_e\{G(t)\}$, c'est-à-dire la transformée de Fourier de la partie symétrique de $p(\omega)$ (voir(III,4)). On observe que $R_e\{G(t)\}$ se comporte à peu près comme $\exp\{-t/T_2^*(T)\}$ où $T_2^*(T)$ est un temps caractéristique variant fortement avec l'écart $T_c(H)-T$. La variation de T_2^* est donnée par la loi empirique :

$$T_2^*(T) = T_{2N}^* \left(1 - \frac{T_c(H) - T}{\tau} \right) \quad (\text{III,24})$$

Cette variation linéaire est illustrée sur la figure 23.

Qualitativement on observe un comportement caractéristique d'un réseau ordonné : on le voit en comparant les conclusions des paragraphes C.2 et 3 précédents. Le tableau 2 ci-dessous fait apparaître un accord quantitatif raisonnable.

Les valeurs de τ calculées, le sont à partir de valeurs de κ_2 déterminé en fonction de κ d'après les courbes κ_2/κ tabulées par Eilenberger⁽⁴⁸⁾. La détermination expérimentale de κ est donnée au paragraphe D.3 du chapitre IV.

Echantillon	$T_c(H)$ ($^{\circ}K$)	τ ($^{\circ}K$) calculé	τ ($^{\circ}K$) expérimental
Nb(I)	5.18	0.40 ± 0.07	0.58 ± 0.06
Nb(II)	5.78	0.62 ± 0.1	0.83 ± 0.11
Nb(II)	3.78	0.82 ± 0.15	0.92 ± 0.05

Tableau 2

τ calculé, l'est dans le cas d'un réseau triangulaire.

La méthode n'est pas assez précise pour permettre de déterminer la symétrie du réseau, puisque τ calculé ne varie que de 8 % entre le réseau carré et le réseau triangulaire.

Sur la figure 23 on a aussi tracé la branche de parabole calculée dans le cas d'un réseau désordonné (§ 3 ci-dessous). La figure montre que dès quelques centièmes de degré en dessous de $T_c(H)$ le réseau ordonné est déjà formé.

Remarque : Eilenberger⁽⁶⁰⁾ a étudié le problème de la disparition du réseau de vortex à la transition. Il montre que les fluctuations thermodynamiques provoquent une "fusion" du réseau, lorsque $\frac{H_{c2}-H}{H_{c2}} \sim 10^{-4}$, ce qui est hors de portée expérimentale dans notre cas : il faudrait pouvoir travailler à moins de 1 millième de °K de la transition.

En conclusion, l'utilisation d'une seule transformation de Fourier, bien qu'en bon accord avec la théorie, est insuffisante pour la détermination de la fonction de distribution magnétique $f(h)$. Les principales limitations sont :

- l'existence d'un temps mort
- l'erreur expérimentale systématique sur le décalage entre la fréquence ω_N de la tension de référence servant à hétérodyner et la fréquence $\omega_B = \gamma B$ autour de laquelle sont calculés les moments M_n . Elle est la cause de l'erreur de 20% entre τ calculé et τ mesuré.
- la restriction au voisinage immédiat de la transition ($T_c(H) - T \leq 0,3^\circ K$).

L'étape suivante, dont le principe est décrit au chapitre B.2, et qui est exposée dans la section E, permet de s'affranchir en grande partie des limitations ci-dessus.

E - ETUDE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION $f(h)$ PAR SPECTROSCOPIE DE FOURIER NUCLEAIRE.

Le signal de P.L., intégré dans le temps, est enregistré sur toute l'étendue du spectre R.M.N., puis comparé à $P_T(\omega)$ calculé à partir de (III,9), (III,11) et (III,12). Les mesures sont faites à fréquence constante ω , à température variable au dessous et au dessus de $T_c(H)$ (où $H = \omega/\gamma_n$, γ_n étant le rapport gyromagnétique nucléaire), et en balayage de champ. Ce type de balayage est choisi pour des raisons pratiques, un balayage en fréquence désaccordant le spectromètre à impulsions utilisé pour ce type de mesures. Il est nécessaire

d'introduire des corrections au moment de repasser en fréquence pour la comparaison directe avec $p_T(\omega)$. Ces corrections sont toujours $\leq 5 \%$.

Les spectres obtenus sont reproductibles en intensité et en position, même après cyclage dans l'état normal. La méthode permet donc de déterminer l'aimantation indépendamment de l'irréversibilité de l'échantillon, qui empêche une mesure correcte par les méthodes classiques.

Le fait que l'échantillon soit toujours dans l'état d'équilibre thermodynamique correspondant à l'absence d'effets irréversibles est dû à l'application continue d'impulsions de champ de radiofréquence de grande intensité, capables de décrocher les vortex hors des centres de piégeage, lorsqu'ils sont soumis à une pression magnétique résultant de la variation du champ magnétique extérieur*.

* Dans les échantillons Nb(I) et Nb(II) il suffit d'une ou deux impulsions pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans l'échantillon Nb(III), qui est beaucoup plus irréversible (voir chapitre IV), il n'en est pas de même. On a fait l'expérience suivante : on mesure dans l'état supraconducteur l'intensité de l'écho de spin dans un champ H donné. Puis on fait décrire au champ extérieur un cycle qui ramène l'échantillon dans l'état normal ($H \uparrow$), puis de nouveau dans l'état supraconducteur ($H \downarrow$). A la fin du cycle le champ est ramené à sa valeur initiale, mais l'écho a disparu. Si l'on envoie une série d'impulsions espacées pour mesurer l'intensité de l'écho en fonction du temps, on voit celui-ci revenir progressivement. Le temps de retour est inversement proportionnel à la puissance r.f. envoyée. L'écho revient progressivement, et non pas brusquement après un certain temps, parce que son spectre a une certaine largeur (~ 300 œ). Lorsque les impulsions sont répétées toutes les secondes, le temps caractéristique de retour à l'équilibre est de 5 minutes. La méthode peut être utilisée pour l'étude de la dynamique des vortex sous l'action d'une force extérieure tendant à les décrocher de leurs centres de piégeage (par ex. : courant continu ou alternatif, champs alternatifs...), dans des matériaux hautement irréversibles, d'intérêt technologique.

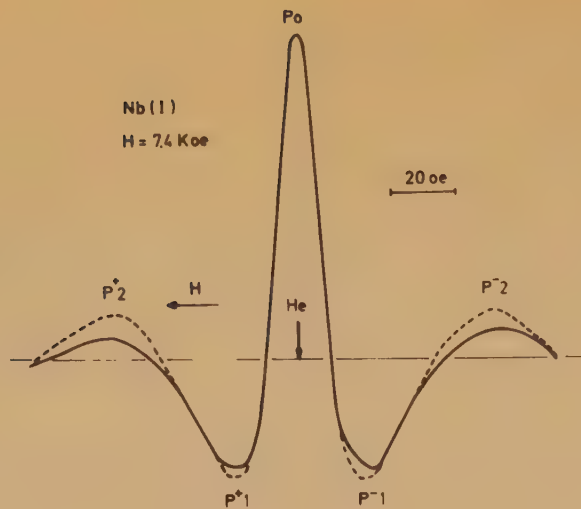


Figure 24 : Fonction $\mathcal{L}_T(\omega)$ dans l'état normal, à 4.2 °K .

—— fonction mesurée par intégration électronique

----- fonction calculée à partir de (IV, 11) pour $T_{2N}^* = 17 \mu \text{ sec}$
et $t_m = 12 \mu \text{ sec}$.

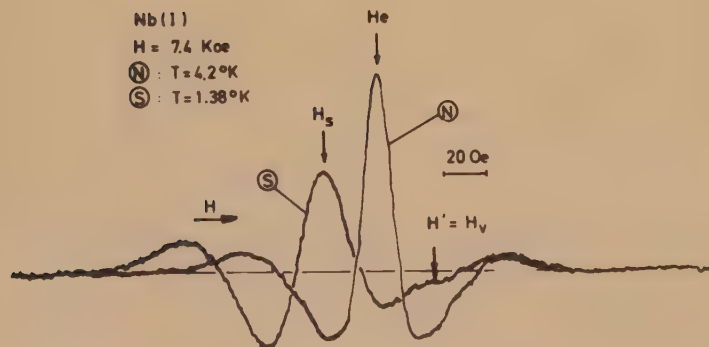


Figure 25 : Comparaison entre $P_T(\omega)$ mesurée :

(N) : dans l'état normal .

(S) : dans l'état supraconducteur .

H_V désigne la position du point d'inflexion de la structure à haut champ.

Dans la suite on décrit toujours le spectre mesuré puis converti en balayage en fréquence, ce qui revient à inverser le sens du champ, aux petites corrections ci-dessus près. Des exemples de la fonction mesurée sont donnés sur les figures 24 dans l'état normal, et 25-27 dans l'état supraconducteur. $P_T(\omega)$ apparaît sous la forme de battements dont la période est voisine de π/t_m (voir (III,11)). Ceux-ci présentent un maximum central, noté p_0 (figure 24). On caractérise assez bien une courbe $P_T(\omega)$ donnée, par les maximums et les minimums successifs voisins de p_0 : soit p_1^+ , p_2^+ ... vers les hauts champs, p_1^- , p_2^- ... vers les bas champs. Chaque extremum $p_i^\pm$ est déterminé par son amplitude, mesurée au dessus de la ligne de base, et par sa position, repérée par rapport à la position de p_0 dans l'état normal, désignée par H_e : champ extérieur. Dans l'état normal (figure 24), $P_T(\omega)$ mesuré est rendu symétrique par réglage de la phase à $\phi = 0$ (voir III,4 et III,6). La comparaison avec $\mathcal{L}_T(\omega)$ calculé à partir de (III,11) permet la mesure précise de t_m .

Pour une même fréquence, on conserve toujours la même phase et le même t_m au-dessus et au-dessous de la transition supraconductrice.

Dans l'état supraconducteur (figure 25), $P_T(\omega)$ devient dissymétrique, les amplitudes des $p_i^\pm$ décroissent au fur et à mesure que T s'éloigne de $T_c(H)$, le spectre est déplacé dans son ensemble vers les bas champs, et enfin une structure apparaît du côté des hauts champs plus ou moins nettement suivant la valeur de $T_c(H)-T$.

Qualitativement tous ces aspects sont cohérents avec l'élargissement du spectre nucléaire dans l'état supraconducteur par l'inhomogénéité magnétique créée par la présence des vortex. Le fait que le spectre se déplace vers les bas champs indique que le champ interne moyen est diminué par rapport à l'état normal, c'est-à-dire qu'une partie du flux est exclu. La structure aux hauts champs, correspond à un champ interne supérieur au champ H_e dans l'état normal. Ceci manifeste l'existence d'effets démagnétisants dont il est nécessaire de tenir compte pour faire la comparaison avec $P_T(\omega)$ calculé. Ces effets ont été calculés dans l'appendice 2. L'aimantation d'un

grain de la poudre est $-4\pi M = \frac{H_{c2} - H_e}{\gamma + D_{eff}} (A_2, 16)^*$. C'est cette aimantation locale, et non l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ de l'ensemble des grains, que mesure la R.M.N.. Dans notre cas, $D_{eff} \ll \gamma$ parce que $\kappa_2 \sim 2$ à 4, et l'écart par rapport à l'aimantation, sans effets démagnétisants, $\frac{H_{c2} - H_e}{4\pi\gamma}$ est $\leq 4\%$. Les effets démagnétisants dans le cas d'un κ_2 pas trop petit ont donc peu d'effet sur l'étalement du spectre, mais simplement le déplace d'un seul bloc. Ce déplacement se calcule à partir des formules de l'appendice 2. Il peut se mettre sous la forme :

$$\frac{H_v - H_e}{H_v - H_s} = \frac{D_{eff}}{A} \quad (III, 28)$$

où A est le coefficient $\frac{H_v - H_s}{H_v - B}$ donné par (III, 14), et dépendant de la symétrie du réseau.

On a maintenant tous les éléments nécessaires pour faire la comparaison avec $P_T(\omega)$ calculée. $P_T(\omega)$ ne dépend que d'un paramètre, κ_2 , outre le choix de la symétrie du réseau. La comparaison directe a été faite en prenant les valeurs de κ_2 calculées par le même moyen qu'en (III, § D), et chaque fois pour les deux types de symétries, triangulaire et carrée. La figure 26 montre que l'accord est bon avec le réseau triangulaire (a). Le réseau carré (26b) conduit à un battement supplémentaire vers les bas champs, correspondant à la singularité en H_c de la fonction $f(h)$, battement qui n'apparaît pas dans le réseau triangulaire pour lequel H_c est très voisin de H_s . Le battement à H_c étant complètement absent du spectre expérimental, on a ainsi la preuve que le réseau triangulaire permet une représentation beaucoup plus proche de la réalité physique que le réseau carré. La différence entre les deux types de réseau ne devient évidente que pour $H_{c2} - H_e \geq 500$ oe. Comme l'a montré Redfield⁽²⁾, tous les autres types de réseaux ordonnés sont encore moins probables. Il n'y a pas

* Voir notations au début du chapitre.

Dans la suite on décrit toujours le spectre mesuré puis converti en balayage en fréquence, ce qui revient à inverser le sens du champ, aux petites corrections ci-dessus près. Des exemples de la fonction mesurée sont donnés sur les figures 24 dans l'état normal, et 25-27 dans l'état supraconducteur. $P_T(\omega)$ apparaît sous la forme de battements dont la période est voisine de π/t_m (voir (III,11)). Ceux-ci présentent un maximum central, noté p_0 (figure 24). On caractérise assez bien une courbe $P_T(\omega)$ donnée, par les maximums et les minimums successifs voisins de p_0 : soit p_1^+ , p_2^+ ... vers les hauts champs, p_1^- , p_2^- ... vers les bas champs. Chaque extremum $p_i^\pm$ est déterminé par son amplitude, mesurée au dessus de la ligne de base, et par sa position, repérée par rapport à la position de p_0 dans l'état normal, désignée par H_e : champ extérieur. Dans l'état normal (figure 24), $P_T(\omega)$ mesuré est rendu symétrique par réglage de la phase à $\phi = 0$ (voir III,4 et III,6). La comparaison avec $\mathcal{L}_T(\omega)$ calculé à partir de (III,11) permet la mesure précise de t_m .

Pour une même fréquence, on conserve toujours la même phase et le même t_m au-dessus et au-dessous de la transition supraconductrice.

Dans l'état supraconducteur (figure 25), $P_T(\omega)$ devient dissymétrique, les amplitudes des $p_i^\pm$ décroissent au fur et à mesure que T s'éloigne de $T_c(H)$, le spectre est déplacé dans son ensemble vers les bas champs, et enfin une structure apparaît du côté des hauts champs plus ou moins nettement suivant la valeur de $T_c(H)-T$.

Qualitativement tous ces aspects sont cohérents avec l'élargissement du spectre nucléaire dans l'état supraconducteur par l'inhomogénéité magnétique créée par la présence des vortex. Le fait que le spectre se déplace vers les bas champs indique que le champ interne moyen est diminué par rapport à l'état normal, c'est-à-dire qu'une partie du flux est exclu. La structure aux hauts champs, correspond à un champ interne supérieur au champ H_e dans l'état normal. Ceci manifeste l'existence d'effets démagnétisants dont il est nécessaire de tenir compte pour faire la comparaison avec $P_T(\omega)$ calculé. Ces effets ont été calculés dans l'appendice 2. L'aimantation d'un

Dans la suite on décrit toujours le spectre mesuré puis converti en balayage en fréquence, ce qui revient à inverser le sens du champ, aux petites corrections ci-dessus près. Des exemples de la fonction mesurée sont donnés sur les figures 24 dans l'état normal, et 25-27 dans l'état supraconducteur. $P_T(\omega)$ apparaît sous la forme de battements dont la période est voisine de π/t_m (voir (III,11)). Ceux-ci présentent un maximum central, noté p_0 (figure 24). On caractérise assez bien une courbe $P_T(\omega)$ donnée, par les maximums et les minimums successifs voisins de p_0 : soit p_1^+ , p_2^+ ... vers les hauts champs, p_1^- , p_2^- ... vers les bas champs. Chaque extremum $p_i^\pm$ est déterminé par son amplitude, mesurée au dessus de la ligne de base, et par sa position, repérée par rapport à la position de p_0 dans l'état normal, désignée par H_e : champ extérieur. Dans l'état normal (figure 24), $P_T(\omega)$ mesuré est rendu symétrique par réglage de la phase à $\phi = 0$ (voir III,4 et III,6). La comparaison avec $\mathcal{L}_T(\omega)$ calculé à partir de (III,11) permet la mesure précise de t_m .

Pour une même fréquence, on conserve toujours la même phase et le même t_m au-dessus et au-dessous de la transition supraconductrice.

Dans l'état supraconducteur (figure 25), $P_T(\omega)$ devient dissymétrique, les amplitudes des $p_i^\pm$ décroissent au fur et à mesure que T s'éloigne de $T_c(H)$, le spectre est déplacé dans son ensemble vers les bas champs, et enfin une structure apparaît du côté des hauts champs plus ou moins nettement suivant la valeur de $T_c(H)-T$.

Qualitativement tous ces aspects sont cohérents avec l'élargissement du spectre nucléaire dans l'état supraconducteur par l'inhomogénéité magnétique créée par la présence des vortex. Le fait que le spectre se déplace vers les bas champs indique que le champ interne moyen est diminué par rapport à l'état normal, c'est-à-dire qu'une partie du flux est exclu. La structure aux hauts champs, correspond à un champ interne supérieur au champ H_e dans l'état normal. Ceci manifeste l'existence d'effets démagnétisants dont il est nécessaire de tenir compte pour faire la comparaison avec $P_T(\omega)$ calculé. Ces effets ont été calculés dans l'appendice 2. L'aimantation d'un

grain de la poudre est $-4\pi M = \frac{H_{c2} - H_e}{\gamma + D_{\text{eff}}} (A_{2,16})^*$. C'est cette aimantation locale, et non l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ de l'ensemble des grains, que mesure la R.M.N.. Dans notre cas, $D_{\text{eff}} \ll \gamma$ parce que $\kappa_2 \sim 2$ à 4, et l'écart par rapport à l'aimantation, sans effets démagnétisants, $\frac{H_{c2} - H_e}{4\pi\gamma}$ est $\leq 4\%$. Les effets démagnétisants dans le cas d'un κ_2 pas trop petit ont donc peu d'effet sur l'étalement du spectre, mais simplement le déplace d'un seul bloc. Ce déplacement se calcule à partir des formules de l'appendice 2. Il peut se mettre sous la forme :

$$\frac{H_v - H_e}{H_v - H_s} = \frac{D_{\text{eff}}}{A} \quad (\text{III}, 28)$$

où A est le coefficient $\frac{H_v - H_s}{H_v - B}$ donné par (III, 14), et dépendant de la symétrie du réseau.

On a maintenant tous les éléments nécessaires pour faire la comparaison avec $P_T(\omega)$ calculée. $P_T(\omega)$ ne dépend que d'un paramètre, κ_2 , outre le choix de la symétrie du réseau. La comparaison directe a été faite en prenant les valeurs de κ_2 calculées par le même moyen qu'en (III, § D), et chaque fois pour les deux types de symétries, triangulaire et carrée. La figure 26 montre que l'accord est bon avec le réseau triangulaire (a). Le réseau carré (26b) conduit à un battement supplémentaire vers les bas champs, correspondant à la singularité en H_c de la fonction $f(h)$, battement qui n'apparaît pas dans le réseau triangulaire pour lequel H_c est très voisin de H_s . Le battement à H_c étant complètement absent du spectre expérimental, on a ainsi la preuve que le réseau triangulaire permet une représentation beaucoup plus proche de la réalité physique que le réseau carré. La différence entre les deux types de réseau ne devient évidente que pour $H_{c2} - H_e \geq 500$ oe. Comme l'a montré Redfield⁽²⁾, tous les autres types de réseaux ordonnés sont encore moins probables. Il n'y a pas

* Voir notations au début du chapitre.

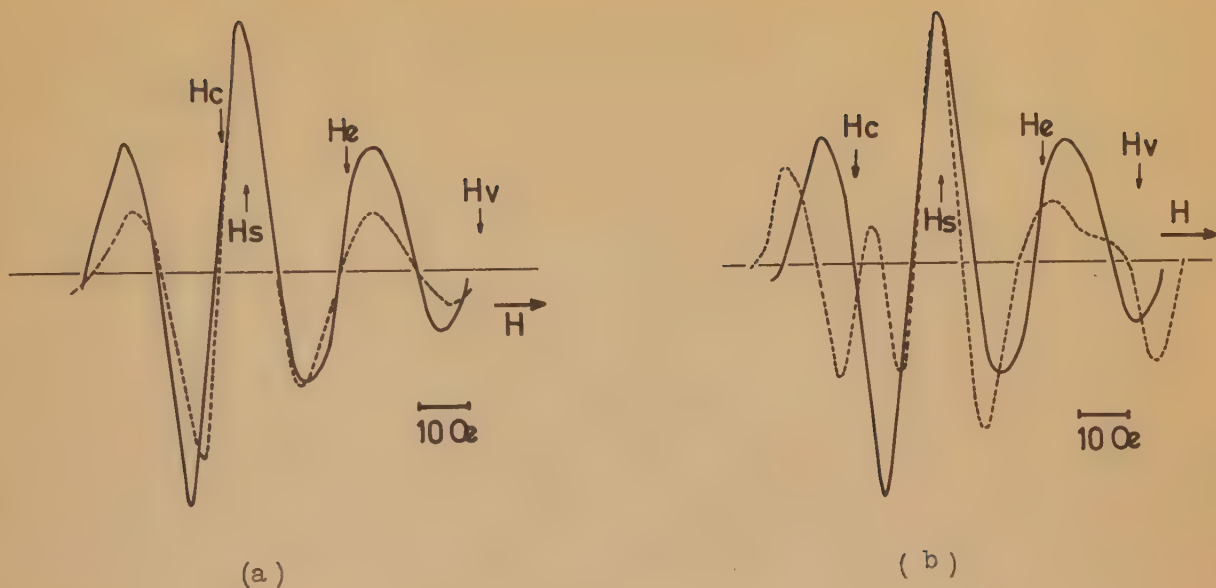


Figure 26 : Comparaison entre $P_T(\omega)$ mesurée et calculée dans l'état supraconducteur. Les positions des courbes calculées et mesurées, ainsi que leurs amplitudes sont ajustées de manière à coïncider au champ H_s (maximum d'amplitude).

H_e est le champ extérieur mesuré.

Les positions H_c et H_v résultent du calcul.

Conditions expérimentales : Nb (I), $H = 3.62$ K Oe, $T = 5.00$ °K

- (a) ——— $P_T(\omega)$ mesurée
 ----- $P_T(\omega)$ calculées pour un réseau triangulaire
- (b) ——— $P_T(\omega)$ mesurée
 ----- $P_T(\omega)$ calculée pour un réseau carré

Sur la courbe calculée (b) noter le battement supplémentaire à H_c .

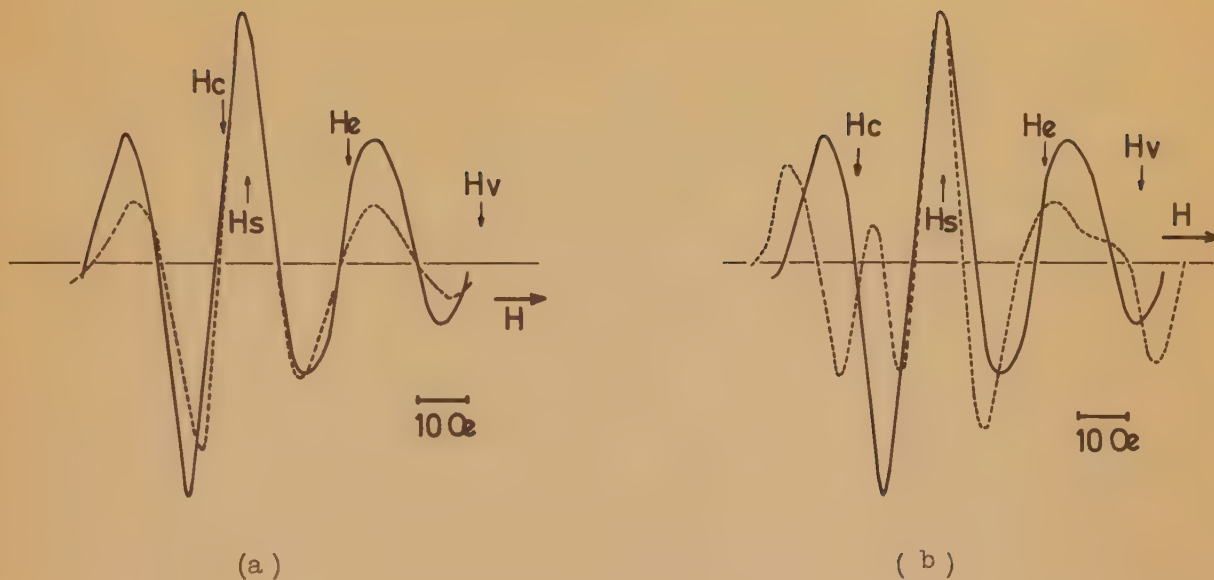


Figure 26 : Comparaison entre $P_T(\omega)$ mesurée et calculée dans l'état supraconducteur. Les positions des courbes calculées et mesurées, ainsi que leurs amplitudes sont ajustées de manière à coïncider au champ H_s (maximum d'amplitude).

H_e est le champ extérieur mesuré.

Les positions H_c et H_v résultent du calcul.

Conditions expérimentales : Nb (I), $H = 3.62$ K Oe, $T = 5.00$ °K

- (a) ——— $P_T(\omega)$ mesurée
 ---- $P_T(\omega)$ calculées pour un réseau triangulaire
- (b) ——— $P_T(\omega)$ mesurée
 ---- $P_T(\omega)$ calculée pour un réseau carré

Sur la courbe calculée (b) noter le battement supplémentaire à H_c .

un accord absolu entre les spectres $P_T(\omega)$ mesurés, et calculés à partir du modèle du réseau triangulaire.

a) Les positions des points $p_i^{\pm}$ ou des noeuds ne correspondent pas tout à fait, surtout lorsque l'indice i croît. Ceci est lié à l'indétermination expérimentale sur t_m .

b) Les amplitudes des battements s'écartent également du modèle. Une origine de cet écart tient à l'amplitude finie H_1 du champ tournant. Au cours du babayage, lorsque l'on se trouve sur les ailes du spectre et que la largeur totale de celui-ci devient supérieure à H_1 , une seule impulsion ne parvient plus à affecter tous les spins nucléaires en même temps, ce qui a pour effet d'aplatir l'enveloppe des battements. La figure 26 montre que les amplitudes de p_1^+ ou p_1^- ... sont moins différentes de celle de p_0 que ne le prévoit le modèle triangulaire. Toutefois, tant que H_1 est supérieur à la largeur totale du spectre, on peut faire une comparaison significative des amplitudes, les différences observées n'étant plus de nature expérimentale mais de nature physique. Lorsque cette condition est remplie on observe que tant que $H_{c2}-H_e$ reste inférieur à ~ 500 oe les amplitudes des battements correspondent bien aux amplitudes calculées. Pour $H_{c2}-H_e > 500$ oe, les amplitudes mesurées vers les bas champs (par exemple figure 27a) sont systématiquement plus élevées que les amplitudes calculées, alors que vers les hauts champs, l'accord reste excellent. Pour $H_{c2}-H_e \sim 1$ Koe, l'écart en haut champ est de l'ordre de 20 %. Ces caractéristiques sont reproductibles d'un échantillon à l'autre, et pour différentes valeurs de $H_{c2}(T)$.

Le fait que l'amplitude des battements pour les champs inférieurs à H_g soit moins amortie que ne le voudrait le modèle utilisé, signifie que le caractère singulier de la distribution réelle au voisinage de H_c est un peu moins prononcé que prévu par la théorie. Le modèle analytique (III,12) que nous utilisons n'est pas en cause puisqu'il donne un comportement au voisinage de H_c très voisin de celui calculé directement par Lasher à partir des équations de G.L. (figure 19). Physiquement le comportement observé peut signifier que pour les densités de vortex intermédiaires $H_{c2}-H_e > 500$ oe, le champ

local varie un peu plus vite au centre de la maille du réseau de vortex que ne le montre la théorie de G.L. sur la figure 20.

On peut cependant l'interpréter différemment : supposons qu'il y ait des défauts dans le réseau de vortex. La partie haut champ du spectre en sera peu affectée, parce que la position de H_V est déterminée uniquement par le champ démagnétisant qui est une grandeur macroscopique, indépendante de la présence de défauts. Au contraire la partie bas champs est beaucoup plus sensible à leur présence. Par exemple s'il manque un vortex dans le réseau, au voisinage du centre de la lacune les spins sont soumis à des champs locaux inférieurs à la limite H_C d'un réseau parfait. A partir des contours iso-champs calculés pour une maille triangulaire⁽⁷⁶⁾, on peut estimer que pour une concentration de 1 % de lacunes, 10 % des spins bas champs voient un champ local inférieur à H_C , ce qui peut expliquer l'effet observé.

Revenons maintenant à la structure observée du côté haut champ du spectre. La comparaison avec les calculs conduit à identifier sa position au champ H_V (point d'inflexion sur les figures 27 a et b), qui est le champ démagnétisant H' à l'intérieur d'un grain individuel. Or la formule (III,28) ci-dessus montre que H_V fait intervenir le facteur démagnétisant D_{eff} dont on a montré (appendice 2) qu'il varie entre $d+\eta D$ pour η petit et D pour $\eta \rightarrow 1$. d est le facteur démagnétisant d'un grain individuel, D le facteur démagnétisant de la forme géométrique définie par l'ensemble des grains de la poudre. Le facteur d peut varier d'un grain à l'autre. Le fait que la résolution expérimentale (figures 27a et b) de la structure soit aussi bonne que le laisse prévoir la théorie entraîne que d ne doit pas beaucoup intervenir dans le problème. On vérifie ainsi que pour le coefficient de remplissage de nos échantillons ($\eta \sim \frac{1}{2}$), le résultat obtenu dans l'appendice 2 est correct : $D_{eff} \sim D \sim \frac{1}{2}$. La mesure de H_V permet la détermination du paramètre $\frac{H_V - H_e}{H_V - H_s}$. Il est de 0.5 ± 0.02 , et est indépendant de l'échantillon ou de la température où il est mesuré. Toutefois le chiffre ci-dessus a toujours été mesuré pour $H_{C2} - H_e > 500$ oe. Delrieu⁽⁴⁾ a trouvé une valeur tout à

fait comparable, dans le même type d'échantillon de niobium. Si l'on écrit brutalement que $\frac{H_V - H_e}{H_V - H_s} = \frac{D}{A}$ d'après (III,28), comme $D \approx 0,5$, on est conduit à un coefficient $A = 1 \pm 0,05$; ceci est peu probable car B ne peut pas coïncider avec H_s , à moins de changer complètement la variation spatiale du champ local, ou le modèle de réseau.

Il s'agit plutôt d'un déplacement des champs locaux vers les hauts champs, et non pas d'un écart qualitatif avec le réseau triangulaire.

Le fait que les champs locaux soient déplacés par rapport aux champs calculés dans le réseau d'Abrikosov a été prévu par Marcus⁽⁹⁸⁾ et confirmé expérimentalement, à un facteur 2 près, par Redfield⁽²⁾. Marcus montre que, pour tout le domaine $H_{c1} < H < H_{c2}$, le calcul complet de la solution périodique des équations G.L. conduit à un champ H_V supérieur au champ appliqué, compte non tenu des effets démagnétisants. Ce résultat provient de l'existence d'un courant de surface autour de l'échantillon, nécessaire pour satisfaire les conditions aux limites et pour rendre l'échantillon partiellement diamagnétique. Pour une grande partie du domaine $H_{c1} < H < H_{c2}$, l'écart entre H_V et le champ appliqué est proportionnel à $(H_V - H_s)$, le coefficient étant de 0,13 à 0,14, pour un paramètre de G.L. $\kappa = 2$.

En tenant compte de cet effet, les valeurs mesurées de $\frac{H_V - H_e}{H_V - H_s}$ conduisent pour le niobium à $A = 1,35 \pm 0,5$. D'après (III,14) la théorie prévoit $A = 1,34$ pour le réseau triangulaire et 1,18 pour le réseau carré.

Paramètre de Maki κ_2 (appendice 1). Les équations (III,14), jointes à (A₂,16) permettent de relier les paramètres du spectre directement à $H_{c2} - H_e$, à l'aide de κ_2 .

La détermination du paramètre κ_2 se fait par comparaison de la largeur du spectre $H_V - H_s$, mesurée et calculée. Dans les cas où la structure autour de H_V est résolue, on mesure directement $H_V - H_s$. Dans les autres cas on utilise $H_V - H_s = 2(H_e - H_s)$. $H_V - H_s$ est

calculé à partir du modèle décrit au paragraphe C, en utilisant les courbes de κ_2/κ en fonction de $T_c(H)-T$ calculées par Eilenberger⁽⁴⁸⁾. On a toujours pris $\lambda_{tr}/\lambda = 1$, c'est-à-dire que l'on néglige la diffusion électronique de caractère p.

Les figures 28 montrent que l'accord est excellent près de H_{c2} . Des pentes $\{d(H_v-H_s)/dH\}_{H \rightarrow H_{c2}}$ on peut tirer directement $\kappa_2(T_c(H))$. On vérifie ainsi (figure 29) la dépendance en température de κ_2/κ calculée par Eilenberger⁽⁴⁸⁾. Très loin de H_{c2} , H_v-H_s mesuré quitte la courbe théorique et augmente légèrement plus vite que celle-ci. Pour $H_{c2}-H_e \geq 3$ Koe les courbes de première aimantation à 4,2°K de ces échantillons (chapitre IV) commencent à dévier de la dépendance linéaire en $H_{c2}-H_e$, mais il n'est pas évident que les deux phénomènes soient liés car ces courbes sont modifiées par la présence des barrières de surface et des centres de piégeage, qui au contraire n'ont pas d'effet dans le cas de l'aimantation mesurée par R.M.N. (voir la remarque faite au début du paragraphe E). Marcus a calculé les déviations au réseau d'Abrikosov dans tout le domaine $H_{c1} < H < H_{c2}$. Pour $\kappa = 2$, la déviation calculée est 5% dans un champ $H_{c2}/2$, et ne peut pas expliquer à elle seule l'écart, plus important, observé.

Une des explications possibles de ces déviations est donnée dans le paragraphe suivant.

F - LE DEPLACEMENT DE KNIGHT.

La première partie du paragraphe est consacrée à la théorie du déplacement de Knight dans l'état supraconducteur, en tenant compte de l'influence éventuelle du couplage spin-orbite lors de la diffusion sur les impuretés, ainsi que du champ magnétique extérieur. Dans la mesure où le déplacement est considéré comme d'origine essentiellement orbitale, on prévoit que la variation du déplacement de Knight, de l'état normal, à l'état supraconducteur, à température nulle, est seulement une petite fraction du déplacement total ($\sim 20\%$).

Ce point de vue est compatible avec les mesures de la position de la raie dans l'état supraconducteur à bas champ et basse

(a)

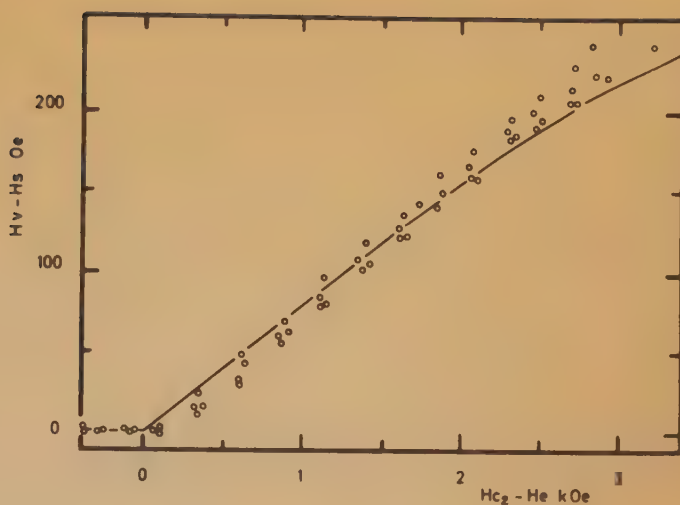


Figure 28 : (a, b, c)

Largeur de spectre mesurée en
fonction de $H_{C2} - H_e$,
comparée à la valeur calculée
pour un réseau triangulaire
à différentes valeurs de H_e .

Nb (I)

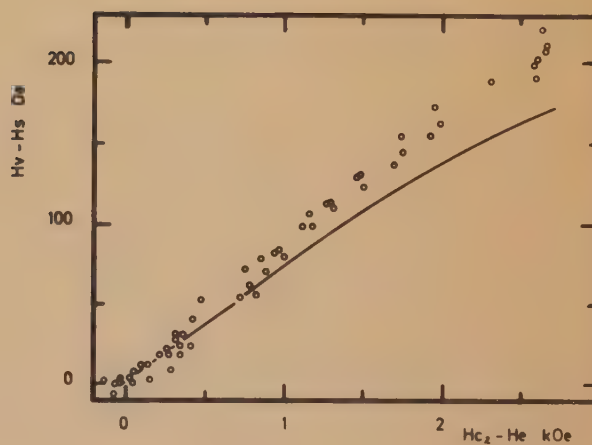
de haut en bas :

$$H_e = 3.63 \text{ K Oe (a)}$$

$$= 5.40 \text{ K Oe (b)}$$

$$= 7.40 \text{ K Oe (c)}$$

(b)



(c)

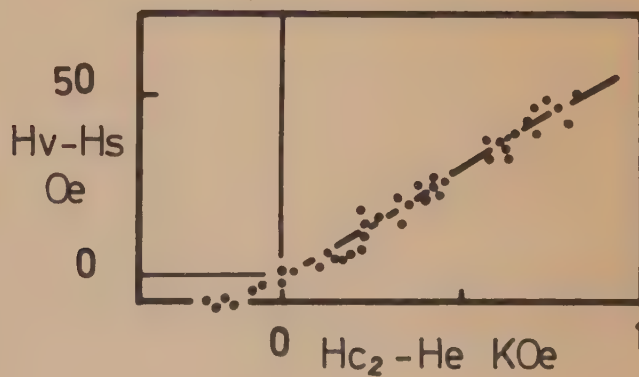


Figure 28. (d), (e) et (f)

Largeur de spectre mesurée en fonction de $H_{c2}-He$, comparée à la valeur calculée pour un réseau triangulaire, à différentes valeurs de $He - Nb(II)$

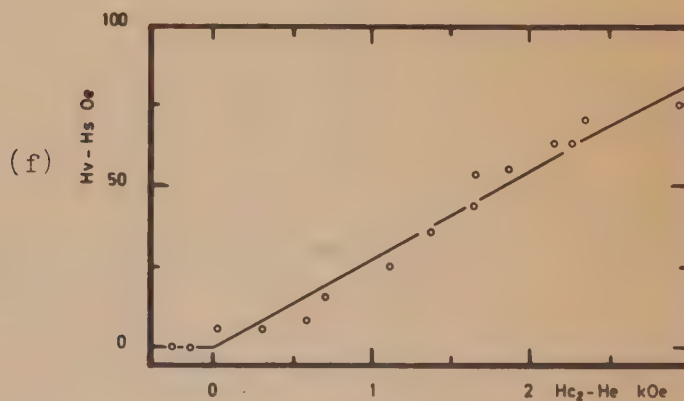
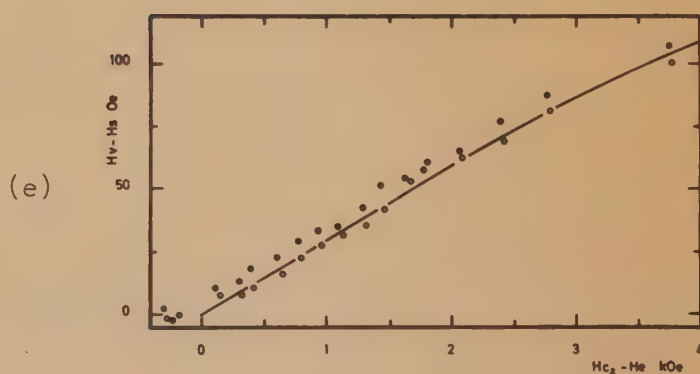
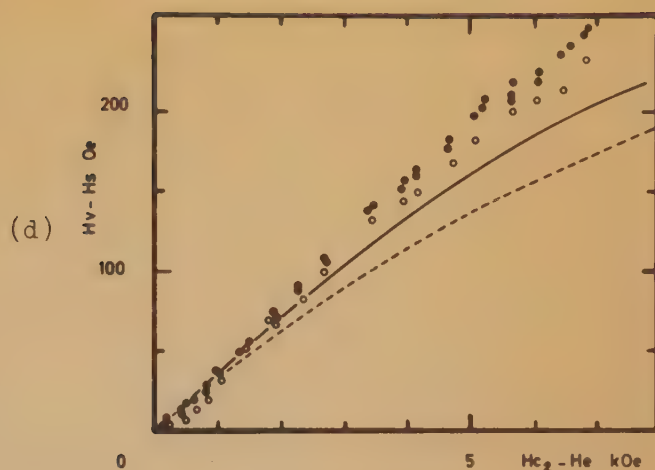
De haut en bas :

$$He = 4.4 \text{ Koe} \quad (d)$$

$$= 6.88 \text{ koe} \quad (e)$$

$$= 9.22 \text{ koe} \quad (f)$$

Sur(d), la courbe en trait interrompu est calculée pour un réseau carré.



température.

Le déplacement de Knight dans les métaux résulte de l'interaction hyperfine entre le moment magnétique nucléaire et le champ créé par la polarisation de spin ou orbitale des électrons voisins du noyau, en présence d'un champ magnétique extérieur. Dans le cas classique de l'interaction de spin des électrons de conduction de type s⁽⁹⁹⁾, le pourcentage de déplacement de la fréquence de résonance dans le métal par rapport à celle dans une substance non métallique est $\frac{8\pi}{3}$ fois la densité d'aimantation de spin sur le site du noyau :

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \chi_s \Omega \langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_F$$

où χ_s est la susceptibilité de Pauli par unité de volume, Ω le volume atomique et $\langle |\psi_s(0)|^2 \rangle_F$ la moyenne sur la surface de Fermi de la densité de probabilité d'un électron s sur le site du noyau.

Dans un métal de transition comme le niobium, K est la somme de plusieurs contributions, dont les trois principales, dans le modèle courant à deux bandes s et d, sont⁽¹⁰⁰⁾ :

- K_s , dû aux électrons s de conduction - terme > 0 et indépendant de la température.

- K_d , dû à la polarisation de spin des couches internes de type s par les électrons de conduction de type d. Ce terme est en général < 0 et peut dépendre de la température.

- K_{orb} , dû à la polarisation du moment orbital des électrons d en présence d'un champ extérieur. Ce terme est en général > 0 et indépendant de T.

A la différence des deux premières contributions qui font intervenir les électrons du niveau de Fermi seulement, K_{orb} dépend de tous les états de la bande de conduction⁽¹⁰¹⁾.

L'analyse des trois contributions ci-dessus a été faite dans le cas du niobium par Clogston et al⁽¹⁰²⁾. Elle donne le résultat

suivant :

K_s	K_d	K_{orb}	$K_s + K_d + K_{orb}$	K_{exp} (25)
0.37	-0.23	0.74	0.88	0.87
calculés				

Plus de 80 % du déplacement dans l'état normal serait d'origine orbitale, d'après cette analyse, purement théorique. Les mesures dans l'état normal, à elles seules, ne permettent pas de prouver la validité de cette estimation. Une mesure du déplacement dans l'état supraconducteur peut apporter une réponse complémentaire. En effet, dans l'état B.C.S., la polarisation de spin des électrons de conduction s'annule lorsque $T \rightarrow 0$, puisque l'état fondamental a une quantité de mouvement et un spin nuls. En supposant que les électrons d comme les électrons s contribuent à la supraconductivité, les termes K_s et K_d s'annulent et il reste un déplacement

$$K(0) = K(T_c) - \{K_s + K_d\} = K_{orb}$$

En principe, on peut donc mesurer K_{orb} et tester la validité de la décomposition de K en ses trois contributions.

Cette méthode a été appliquée à deux cas de supraconducteurs de seconde espèce : $V_3Si^{(102)}$ et $V^{(103)}$.

Dans le vanadium, le déplacement mesuré par Noer et Knight (103) ne varie pratiquement pas entre l'état normal et l'état supraconducteur ce qui confirme l'analyse théorique qui prévoit une contribution d'origine orbitale prédominante, comme pour le niobium.

En conclusion, on s'attend à observer à température nulle une variation du déplacement de Knight du niobium au plus égale à 20 % de la valeur de l'état normal, d'après l'analyse faite par Clogston et al. Cependant, avant de comparer aux résultats expérimentaux, il est nécessaire d'envisager l'influence de mécanismes susceptibles de réduire la variation $K(T_c) - K(0)$. Ils sont au moins au

nombre de deux : effet du couplage spin-orbite lors de la diffusion des électrons supraconducteurs sur les défauts, et effet de destruction de paires par le champ magnétique extérieur.

I/ Existence d'un temps de vie fini du spin électronique par couplage spin-orbite lors d'une diffusion sur un défaut de l'échantillon.

A cause de ce type de diffusion le spin n'est plus un bon nombre quantique. L'énergie des états électroniques est élargie de $1/\tau_{so}$ où $\tau_{so} = \ell_{so}/v_F$ (avec $\hbar = 1$) ; τ_{so} et ℓ_{so} sont l'intervalle de temps et le libre parcours moyen respectivement entre deux collisions avec changement de spin. Lorsque l'élargissement $1/\tau_{so}$ devient supérieur à la bande interdite Δ , il y a rétablissement d'une partie de la polarisation de spin⁽¹⁰⁴⁾. L'inégalité $1/\tau_{so} = v_F/\ell_{so} > \Delta$ peut aussi s'écrire $\ell_{so} < \xi_0$. C'est effectivement ce mécanisme qui a permis d'expliquer les mesures de déplacement de Knight dans les supraconducteurs de première espèce comme Al, Sn, Hg et Pb⁽³⁾. Les échantillons utilisés étaient constitués de grains extrêmement fins, de dimension ℓ inférieure à la longueur de pénétration du champ, nécessaire à l'observation de la R.M.N. ($\ell \sim 1000 \text{ \AA}$). Les expériences les plus concluantes sont celles faites sur l'étain⁽³⁾, montrant que $K(T_c) - K(0)$ est fonction croissante de ℓ , ce qui s'interprète bien par le mécanisme de diffusion avec changement de spin sur la surface des grains.

Dans le cas des poudres de niobium que nous avons utilisées, ℓ est cent fois plus élevé et la diffusion sur la surface doit être négligeable par rapport à la diffusion sur les impuretés. Le rapport ℓ_{so}/ℓ entre le libre parcours moyen avec changement de spin, et le libre parcours moyen de la résistivité est difficile à évaluer exactement. En utilisant les références données en⁽³⁾, on peut estimer que $\ell_{so}/\ell \sim 10$ à 10^2 . $\ell_{so}/\ell \sim 10$ est la limite inférieure, dans le cas d'impuretés de poids atomique élevé (couplage spin orbite fort). 10^2 est plus raisonnable, si l'on admet que l'oxygène constitue la

majeure partie des impuretés (chapitre IV). Comme, dans nos échantillons $\lambda \sim \xi_0$, on voit que $\lambda_{so} \gg \xi_0$. On se trouve donc dans la limite où $K(T_c) - K(0) \sim K_{orb}$, c'est-à-dire que la diffusion avec couplage spin-orbite n'est pas assez efficace pour restituer la polarisation de spin de l'état normal. Il semble que ce soit le cas général pour les échantillons de métaux de transition, de taille suffisante (102).

2/ La diffusion avec couplage spin-orbite peut, même à température nulle, redonner aux spins la possibilité de se polariser dans un champ extérieur à condition que $\lambda_{so} < \xi_0$. Toutefois, même dans la limite $\lambda_{so} \gg \xi_0$, il existe un autre mécanisme capable de restituer la polarisation de spin. Il est dû au champ magnétique lui-même : si le champ appliqué est voisin du champ critique, il se produit une destruction des paires d'électrons (état S.S.B.I.). On prévoit alors un déplacement de Knight dépendant du champ.

L'effet a été calculé par Fulde et Maki⁽¹⁰⁵⁾ dans le cas d'un film mince placé perpendiculairement au champ, celui-ci étant uniforme à l'intérieur de l'échantillon. Ce cas est proche du nôtre dans la mesure où nous nous trouvons suffisamment loin de H_{c1} . Dans ces conditions, le champ pénètre dans tout l'échantillon de manière quasi uniforme, aux petites variations entre vortex près. Nous utiliserons donc leurs résultats, en l'absence de calculs dans l'état mixte. Dans la limite $\lambda_{so} \gg \xi_0$, (ce qui doit être le cas de nos échantillons, d'après le paragraphe 1), Fulde et Maki montrent qu'il existe deux régimes distincts de variation du déplacement de Knight, visibles sur la figure 30. Dans la région sans bande interdite, le paramètre $k(T) = \frac{K(T, H) - K(0, 0)}{K(T_c, 0) - K(0, 0)}$ ne tend pas vers zéro quand $T \rightarrow 0$. Dans le cas d'un film mince, cette région à bande interdite nulle est limitée à des champs $H \geq 0.95 H_c$ où H_c est le champ critique à $T = 0$ (Maki⁽¹⁰⁶⁾). Dès que la bande interdite est $\neq 0$, $k(0) = 0$ et pour un rapport H/H_c de 0.63 (figure 30), la dépendance en température de k est proche de la loi exponentielle calculée par Yosida⁽¹⁰⁷⁾ dans le cas B.C.S., en champ nul.

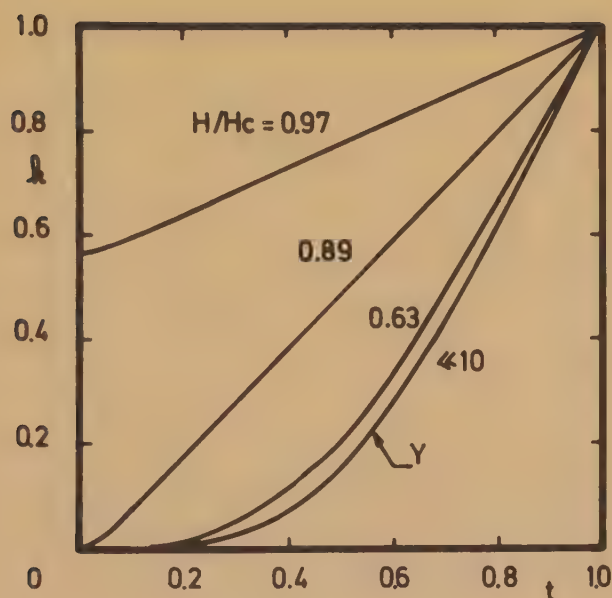


Figure 30.

Paramètre réduit $k = \frac{K(T, H) - K(0, 0)}{K(T_c, 0) - K(0, 0)}$ en fonction de la température réduite $t = T/T_c(H)$,

calculé par Fulde et Maki dans le cas d'un film mince, pour différentes valeurs du champ réduit H/H_c (H_c = champ critique à $T = 0$).

La S.S.B.I. apparaît pour un champ $H = 0.95 H_c$. La courbe Y correspond au calcul de Yosida en champ nul (cas B.C.S.).

En l'absence de tout calcul du déplacement de Knight dans l'état mixte, nous avons transposé ces résultats, par analogie, au cas d'un supraconducteur de seconde espèce dans l'état mixte, bien que la notion de S.S.B.I. ne soit pas exactement la même dans l'un et l'autre cas. Dans le cas d'un film mince, la S.S.B.I. signifie une bande interdite strictement nulle, tandis que dans notre cas elle est liée à l'impossibilité de définir un paramètre d'ordre constant dans l'espace.

On a adopté la convention suivante : à la région S.S.B.I. du cas étudié par Fulde et Maki on fait correspondre celle définie empiriquement dans les conclusions du paragraphe C.1.c du chapitre III. Avec cette convention on peut prévoir, d'après la figure 30, que pour $H < H_{c2}(0)/2$ le comportement de $k(T)$ est proche de celui calculé par Yosida.

3/ Comparaison avec les résultats expérimentaux.

On a mesuré à champ constant et température variable, le déplacement du spectre R.M.N. dans l'état supraconducteur, par rapport à sa position dans l'état normal. Le paramètre mesuré est $H_N - H_S$, en fonction de $H_{c2} - H_e$; H_N est le champ pour lequel la fréquence de Larmor est ω dans l'état normal, et H_S le même champ, dans l'état supraconducteur, pour les spins nucléaires situés aux points s ("cols") de la maille du réseau de vortex. Dans ce paragraphe, on compare le déplacement observé, au déplacement calculé d'origine purement Meissner. La différence est attribuée à la variation du déplacement de Knight, et comparée aux estimations faites au paragraphe 1.

- Les mesures de $H_S - H_N$ sont portées sur la figure 31 (a et b) pour Nb(I) et Nb(II), dans les champs les plus bas qu'on ait utilisés dans les mesures de spectroscopie de Fourier, de manière à réduire l'effet de polarisation de spin dû au champ extérieur (§ 2 ci-dessus).

- La courbe théorique en trait plein est basée sur le modèle

du réseau d'Abrikosov, et calculée de la même manière que les courbes d'aimantation H_V-H_S du paragraphe E précédent. On ne peut pas lui comparer directement les points mesurés loin de la transition ($H_{C2}-H_e$ grand), parce qu'il est nécessaire de tenir compte des déviations au modèle d'Abrikosov (voir fin du § E). En se basant sur le travail de Marcus⁽⁹⁸⁾, le déplacement correct dû à l'effet Meissner, est environ 5 % plus fort que celui indiqué sur la courbe, pour les valeurs de $H_{C2}-H_e$ les plus élevées utilisées : pour $H_N-H_S = 100$ oe, la correction est de + 5 oe. En tenant compte de cet effet, on peut évaluer la déviation expérimentale par rapport à l'effet Meissner : les points mesurés, à l'extrême droite sur les figures 31 a et b, sont légèrement au-dessus du déplacement d'origine Meissner, compte tenu de la correction ci-dessus. Pour Nb(I), la déviation est de 5 ± 3 oe à $H_{C2}-H_e = 3$ Koe. Pour Nb(II), elle est de 10 ± 3 oe à $H_{C2}-H_e = 7$ Koe. Ce sont ces petites variations, loin de la transition, qui pourraient être interprétées comme dues à la variation du déplacement de Knight. Nous les comparons maintenant à la variation de déplacement de Knight prévue par la théorie (§ 1).

- Les flèches en trait plein sur la partie droite des figures 31 a et b indiquent les déplacements de raie $\Delta = K H_e$ dans le niobium métal, en présence du champ H_e . Les amplitudes des déplacements sont en oe, avec la même échelle que pour les points expérimentaux. On a figuré, d'une part le déplacement Δ_{exp} mesuré dans l'état normal, d'autre part le déplacement Δ_{th} calculé à partir de l'analyse de Clogston et al⁽¹⁰²⁾, ainsi que les trois principales contributions (voir début du § E). La contribution Δ_{orb} est en trait renforcé. La direction des flèches indique que le déplacement de Knight, dans l'état normal, se fait dans un sens opposé au déplacement de type Meissner dans l'état supraconducteur. Le premier type de déplacement est d'origine paramagnétique, le second d'origine diamagnétique. En supposant négligeable la polarisation de spin par le champ magnétique extérieur, la variation calculée du déplacement de Knight entre l'état normal et l'état supraconducteur (à $T = 0$, dans le champ considéré) devrait être donnée par l'amplitude indiquée par la petite

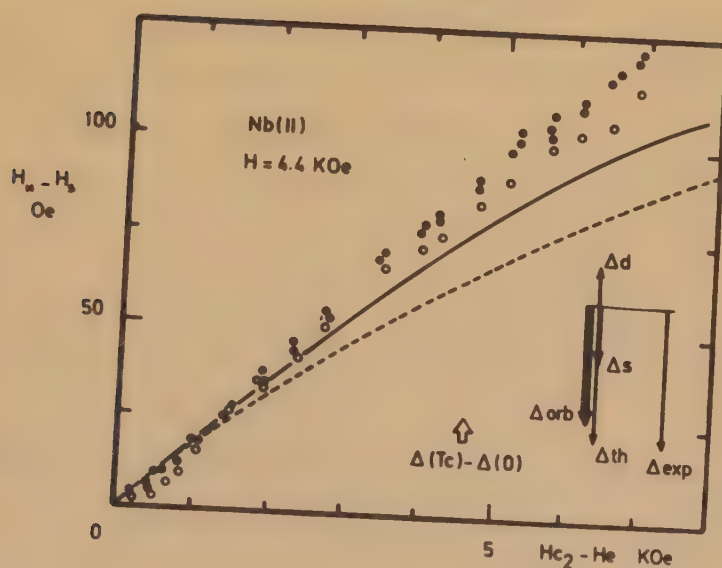
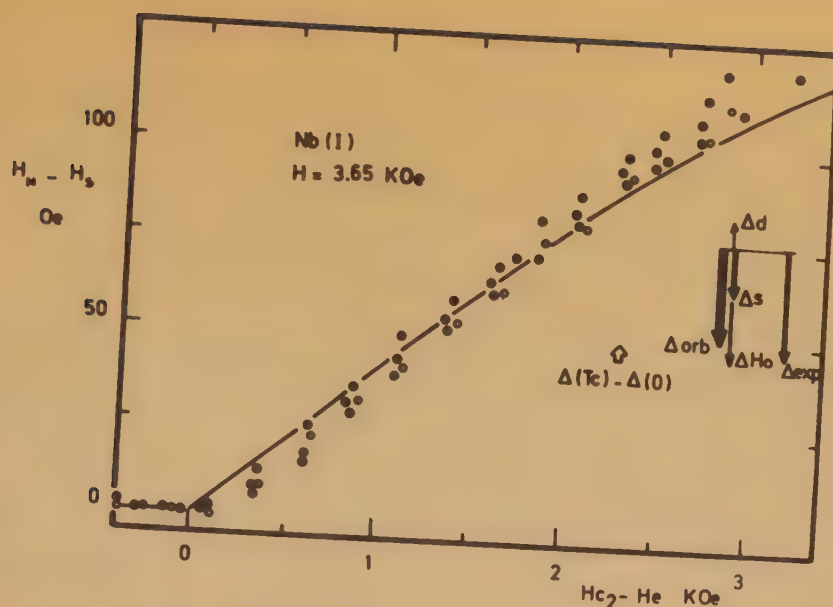


Figure 31. Déplacement mesuré $H_N - H_S$ du spectre R.M.N. en fonction de $H_{c2} - H$ dans l'état supraconducteur.

— : déplacement d'origine Meissner, calculé dans l'approximation du réseau d'Abrikosov de symétrie triangulaire. --- : idem, symétrie carrée.

Les flèches en traits pleins indiquent les déplacements de Knight, en oe, en présence du champ extérieur indiqué. Δ_{exp} est le déplacement mesuré dans l'état normal. Δ_{th} est la somme des différentes contributions calculées :

$\Delta_{th} = \Delta_s + \Delta_d + \Delta_{orb}$

La flèche ouverte $\Delta(T_c) - \Delta(0)$ représente la variation calculée du déplacement de Knight entre l'état normal et l'état supraconducteur.

flèche ouverte $\Delta(T_c) - \Delta(0)$, sur les figures 31 a et b. Le déplacement est dans le même sens que celui dû à l'effet Meissner, parce que $K_s > |K_d|$. Pour Nb(I), il est de 5.1 oe, pour Nb(II) de 6.2 oe.

Les valeurs expérimentales sont compatibles en signe et à peu près en grandeur avec celles qui viennent d'être évaluées. Si l'on avait attribué le déplacement de Knight à une contribution de type purement s, on aurait dû observer un déplacement sensiblement plus important, toujours dans le même sens que l'effet Meissner, de 32.1oe et de 38.8oe respectivement pour Nb(I) et Nb(II), donc 6 fois plus élevé.

En conclusion, les mesures sont compatibles avec l'analyse théorique du déplacement de Knight, prévoyant des contributions s et d faibles devant la contribution orbitale. L'absence d'une théorie de la polarisation de spin dans l'état mixte, pour un échantillon massif, reste la limitation la plus sérieuse de notre interprétation. Les mesures seraient aussi plus facilement exploitables si l'on disposait d'échantillons hautement réversibles, de manière à comparer directement $H_N - H_S$ aux courbes d'aimantation mesurées par la méthode classique, sans avoir à effectuer de correction au modèle du réseau d'Abrikosov.

Conclusion du chapitre III.

La méthode de spectroscopie de Fourier nucléaire, exposée dans ce chapitre, a permis d'étudier l'état mixte du point de vue "cristallographique" (ordre à longue distance, symétrie du réseau) et du point de vue microscopique (fonction de distribution du champ local, aimantation réversible, susceptibilité de spin électronique). Les principaux résultats obtenus sont :

(1) Les vortex s'arrangent suivant un réseau ordonné, dès quelques centièmes de °K en-dessous de la transition.

(2) Le réseau observé est proche d'un système à symétrie triangulaire. En tous cas il exclut la symétrie carrée, ou toute autre symétrie simple.

(3) La distribution du champ local correspond à celle qu'on peut calculer dans le modèle du réseau d'Abrikosov, sauf sur deux points : il y a un petit champ créé par les courants de surface, et qui n'apparaît pas dans le modèle d'Abrikosov, valable pour un milieu infini. D'autre part on peut interpréter les écarts en amplitude, dans la partie bas champ de la fonction de distribution, par la présence d'un petit nombre de défauts dans le réseau de vortex.

(4) La méthode permet des mesures d'aimantation, dans des conditions de parfaite réversibilité. On détermine ainsi la variation en température du paramètre κ_2/κ .

(5) Le déplacement mesuré, du spectre R.M.N., comparé au déplacement calculé, d'origine Meissner, fait apparaître de petites déviations, loin de la transition, compatibles avec la variation de déplacement de Knight prévu par certains auteurs.

Parmi les cinq points énumérés ci-dessus, c'est surtout le second qui avait été étudié précédemment, par Redfield et par Delrieu. Le domaine étudié plus particulièrement par Redfield, est complémentaire du nôtre, car il comprend le voisinage du champ critique H_{c1} . Pour les points, autres que le second, l'intérêt de la méthode que nous avons utilisée réside dans sa souplesse d'emploi et dans sa précision : elle permet une étude vraiment quantitative du réseau de vortex.

Comme toutes les méthodes R.M.N., elle a l'inconvénient d'effectuer une moyenne sur toutes les mailles du réseau, et de ce point de vue, on ne peut pas la comparer à la méthode par "décoration" superficielle⁽¹⁰⁹⁾. Son seul avantage sur cette dernière est d'explorer l'échantillon dans la masse.

CHAPITRE IV

ANALYSE PHYSIQUE DES ÉCHANTILLONS

A - CARACTERISATION DES IMPURETES CONTENUES DANS LES ECHANTILLONS

B et C - MESURES MAGNETIQUES EN CHAMP STATIQUE -
CHAMPS CRITIQUES

D - INTERPRETATION - DETERMINATION DU LIBRE PARCOURS MOYEN ET DU PARAMETRE DE G.L.

E - MESURES MAGNETIQUES EN CHAMP ALTERNATIF - EFFETS DE SURFACE ET DE PIEGEAGE

CHAPITRE IV

ANALYSE PHYSIQUE DES ECHANTILLONS

Dans ce chapitre on décrit les propriétés de base et les principales grandeurs physiques utilisées dans l'interprétation des mesures R.M.N. des chapitres II et III. Les principaux paramètres, mesurés dans l'état normal ou supraconducteur, sont : le libre parcours moyen électronique ; la température de transition en champ nul T_{co} ; le champ critique thermodynamique $H_c(T)$; le champ critique supérieur $H_{c2}(T)$; l'aimantation $M(H, T)$; le champ critique inférieur $H_{c1}(T)$.

Dans le § A on utilise un certain nombre de paramètres pour caractériser le type d'impuretés présentes dans nos échantillons : l'ensemble des données suggère que l'oxygène dissout joue un rôle prépondérant. Les § B et C sont consacrés aux mesures magnétiques en présence d'un champ statique : on détermine en particulier les différents champs critiques. Les valeurs trouvées pour ces champs, ainsi que pour T_{co} sont interprétées dans le § D. En particulier les mesures précises du champ critique H_{c2} sont utilisées pour calculer le libre parcours moyen électronique. On montre que ces valeurs sont comparables à celles que l'on déduit des mesures, moins précises, de résistivité. D'autre part on détermine le paramètre κ de Ginsburg-Landau.

Le dernier paragraphe (§ E) est consacré aux mesures magnétiques en champ alternatif. En effet la compréhension d'une expérience de R.M.N. dans l'état supraconducteur mixte nécessite la connaissance de la réponse du matériau à un champ de radiofréquence, en présence d'un champ magnétique extérieur.

A - CARACTERISATION DES IMPURETES CONTENUES DANS LES ECHANTILLONS.

L'analyse a été faite de façon systématique sur les deux échantillons en poudre Nb (I) et Nb (II)* utilisés pour les mesures de R.M.N. On a fait aussi quelques mesures sur l'échantillon de niobium en feuilles Nb (III). Les deux échantillons en poudre diffèrent l'un de l'autre essentiellement par le libre parcours moyen. Ils ont été sélectionnés parmi des poudres de différentes origines pour leur plus grande pureté, les critères de choix étant T_{co} , $H_{c2}(0)$ et les effets quadripolaires parasites sur la raie de R.M.N. L'analyse spectrographique donne de faibles teneurs en éléments lourds, sauf pour Ta (< 1000 ppm), Fe (< 300 ppm) et W (< 100 ppm). La teneur en carbone est < 100 ppm. Les teneurs en oxygène et azote n'ont pas été mesurées directement, après mise en poudre.

L'information supplémentaire sur la pureté de Nb I et Nb II est tirée des mesures du rapport des résistivités $r = R(300^{\circ}K)/R(10^{\circ}K)$, du paramètre du réseau cristallin a , de T_{co} et de $H_{c2}(0)$. Les clichés Debye-Sherrer aux rayons X montrent que les échantillons sont monophasés, avec des valeurs de a légèrement supérieures à celle du niobium pur massif. (tableau 3). Pour déterminer r on a utilisé une méthode en champ alternatif : l'échantillon est placé dans la bobine d'un oscillateur autodyne délivrant un courant à intensité effective constante, à la fréquence de 5 Mc/s. On mesure la variation de fréquence $\Delta\nu$ de l'oscillateur lorsque l'échantillon est retiré de la bobine. $\Delta\nu$ est proportionnel à la variation de flux dans la bobine, variation due pour ces fréquences au petit flux

* Les deux échantillons proviennent de la maison Baudier & Fils. On n'a pas procédé à des recuits après mise en poudre, car ceux-ci sont inefficaces dans les cas de petits diamètres (10 à 30 μ), comme l'a montré Butterworth ⁽²⁵⁾. La mise en poudre est faite par voie chimique. La poudre ne subit aucun traitement mécanique susceptible d'introduire des contraintes et des dislocations. Le fournisseur n'a accepté de donner aucun renseignement détaillé d'ordre technique sur le processus de mise en poudre.

créé par les courants de Foucault induits dans l'échantillon en présence du champ alternatif produit par la bobine. Les courants de Foucault étant proportionnels à la conductivité, le rapport $\Delta v (10^\circ\text{K}) / \Delta v (300^\circ\text{K})$ est une mesure de Γ , tant que la profondeur de peau reste supérieure à la taille des grains de la poudre. On trouve ainsi que $\Gamma = 6.5$ pour Nb I et 2.5 pour Nb II. A 300°K la résistivité due aux phonons est de $14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, ce qui conduit à des résistivités à basse température de $2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour NbI et $9.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour Nb II. On suppose que $\rho (10^\circ\text{K}) \approx \rho_0$, la résistivité résiduelle due aux impuretés, et que

$$\Gamma \approx 1 + \frac{R_{\text{phonons}} (300)}{R (10)}$$

La profondeur de pénétration étant donné par

$\delta = 50.3 \sqrt{\rho/v}$ où δ est en microns, la résistivité ρ en $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ et v en Mc/s , $\delta (\text{Nb I}) \approx 30$ et $\delta (\text{Nb II}) \approx 50$, valeurs qui sont supérieures à la taille moyenne des grains de la poudre.

Les mesures de T_{co} et $H_{\text{c}2}(T)$ sont décrites plus loin. Les valeurs de Γ , T_{co} et $H_{\text{c}2}(0)$ sont portées dans le tableau 3, avec celles du niobium massif de haute pureté.

paramètre physique	Niobium pur de référence	Nb (I)	Nb (II)
Γ		6.7 ± 0.5	2.5 ± 0.3
$a(\text{\AA})$	3.3000 $\pm 0.0006(a)$	3.3019 ± 0.0002	3.3055 ± 0.0005
$T_{\text{co}}(^{\circ}\text{K})$	9.25 ± 0.05 (b)	8.45 ± 0.05	7.90 ± 0.05
$H_{\text{c}2}(0) \text{ Koe}$	3.90 ± 0.02 (b)	8.60 ± 0.04	12.70 ± 0.05

Tableau 3 (a) référence (64)

(b) références (65), (66)

Les teneurs en impuretés d'éléments lourds sont tout à fait insuffisantes pour expliquer les écarts des résultats par rapport aux valeurs dans le niobium pur. Ceci conduit à supposer qu'un autre type d'impuretés est responsable de la différence. L'ensemble des mesures peut être expliqué en supposant que la principale impureté est de l'oxygène interstitiel. Pour cela on a utilisé les lois empiriques reliant les paramètres Γ , a , T_{co} et $H_{c2}(0)$ à la concentration en oxygène dissout, lois mesurées par DeSorbo (67) Seybolt (64) et Wiseman (68) *.

Les valeurs "effectives" des concentrations d'oxygène ainsi déterminées, sont portées sur le tableau 4. Elles sont consistantes à $\pm 20\%$ près pour Nb (I) et $\pm 50\%$ pour Nb (II). Ceci montre que l'oxygène dissout peut jouer un rôle prépondérant dans les caractéristiques physiques de nos échantillons. Il est également raisonnable de suspecter la présence d'azote dissout, mais son effet sur T_{co} serait beaucoup plus faible que celui de l'oxygène, d'après De Sorbo. L'imprécision des mesures de Γ ne justifient pas de pousser l'analyse des impuretés plus loin; le fait que la nature des centres diffuseurs soit identifiée est suffisant pour notre propos.

Types de mesure	% at. Oxygène dans Nb (I)	% at. Oxygène dans Nb (II)
Γ	0.5	1.9
a	0.8	2.1
T_{co}	0.8	1.4
$H_{c2}(0)$	0.7	1.2

Tableau 4 Concentrations "effectives" d'oxygène dissout, en pourcentages atomiques, à partir de quatre différents paramètres

* Par exemple : la résistivité augmente de $5.2 \mu \Omega$ -cm/at% d'oxygène dissout, la maille du réseau se dilate de 0.07%/at% et T_{co} décroît de 0.98°K/at%.

B - MESURES MAGNETIQUES EN CHAMP STATIQUE.

La théorie des supraconducteurs de type II (Appendice 1) a permis d'exprimer les propriétés magnétiques à l'aide d'un certain nombre de paramètres fondamentaux. Le Niobium a été spécialement étudié de ce point de vue ^(65,66). Pour cette raison nous avons mesuré l'aimantation sur nos échantillons (Figure 32) de manière à les caractériser par leurs paramètres ℓ , κ_1 , κ_2 . En même temps nous avons évalué les écarts inhérents à ces mesures, dus aux effets démagnétisants et à l'irréversibilité partielle. Les mesures sont faites à 4,2°K, avec un magnétomètre à vibration mécanique de type Foner. Le champ extérieur est perpendiculaire à l'axe de l'échantillon qui est sous la forme d'un cylindre allongé. Cette géométrie nécessite des corrections de champ démagnétisant. La discussion générale de ces effets dans un échantillon composite, comme une poudre, est présentée dans l'appendice 2. A cause du facteur de remplissage relativement élevé de ces échantillons, les grains sont "connectés magnétiquement" : l'échantillon se comporte comme un cylindre d'un seul bloc. Avec les notations des appendices 1 et 2, dans l'état Meissner complet :

$$\langle M \rangle = - \frac{H_e}{4\pi} \frac{n}{1-D_{eff}} \quad (IV.1)$$

Dans la région linéaire de l'état mixte :

$$\langle M \rangle = - \frac{1}{4\pi} \frac{n}{\gamma + D_{eff}} (H_{c2} - H_e) \quad (IV.2)$$

Il en résulte l'analyse suivante pour la détermination de H_{c2} , H_c , H_{c1} et κ_2 :

1°) H_{c2} - A la transition, $M = 0$. D'après (IV.2), $H_{c2} = H_e$ n'est pas modifié par les effets démagnétisants.

2°) H_c - Par définition

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \int_0^{H_{c2}} M \, dH \quad (IV.3)$$

La différence d'énergie libre entre états normal et supraconducteur en champ nul étant indépendante de la géométrie de l'échantillon, il en est de même de l'aire définie en (IV.3).

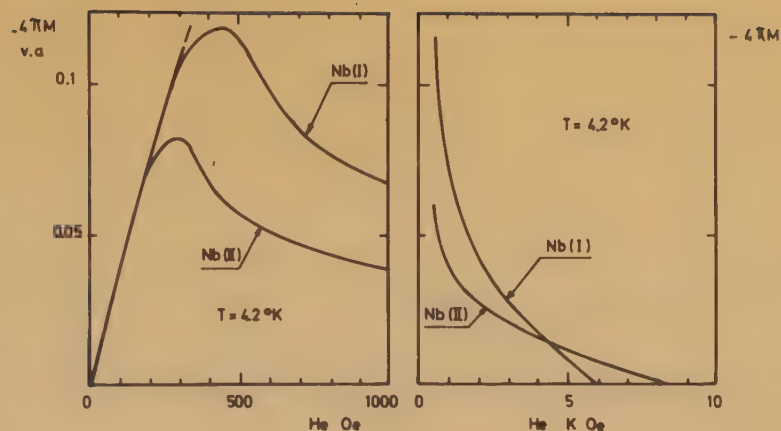
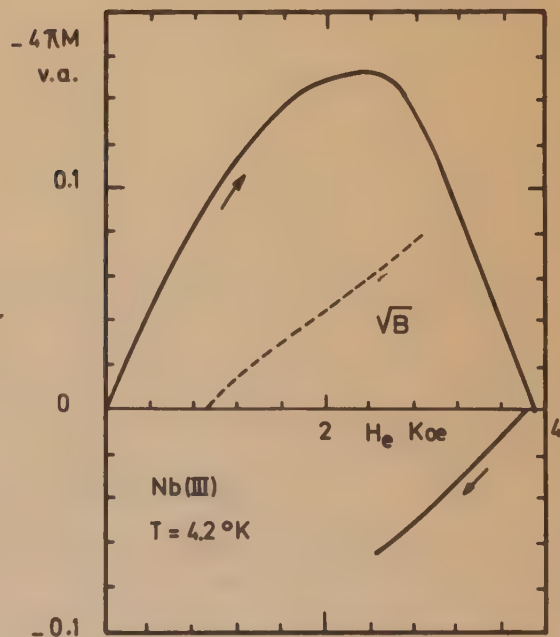


Figure 32. Courbes de lère aimantation de Nb (I) et Nb (II) à 4.2°K.
 A gauche : partie bas champ - A droite : partie haut champ.
 (Les échelles de champ ne sont pas les mêmes)

Courbe de lère aimantation du niobium
 en feuilles Nb(III) à 4.2°K.

La branche $-4\pi M < 0$ correspond aux
 mesures obtenues en passant de l'état normal
 à l'état supraconducteur.

On a figuré la dépendance linéaire de $\sqrt{B}$ en fonc-
 tion de H_e au-dessus de H_{c1} (courbe - - -)



Le magnétomètre n'est pas calibré en échelle absolue; on l'étalonne en utilisant la région d'effet Meissner complet.
m étant l'aimantation mesurée, en unités arbitraires, on mesure l'aire S.

$$S = \int_0^{H_{c2}} m dH \quad \text{et} \quad m_0 = (dm/dH)_{H \rightarrow 0} \quad (\text{IV.4})$$

Alors

$$H_c^2 = \frac{2S}{m_0 (1 - D_{\text{eff}})} \quad (\text{IV.5})$$

3°) H_{c1} - La transition état Meissner complet $\rightarrow$ état mixte se fait pour $H_e = H_{c1}^*$ tel que: champ interne = H_{c1} , où H_{c1} est le champ critique sans effets démagnétisants. A partir de (IV.1) il vient :

$$H_{c1}^* = H_{c1} (1 - D_{\text{eff}}) \quad (\text{IV.6})$$

4°) κ_2 - Soit m_c la pente de m près de H_{c2} . De (IV.2)

$$m_0 / m_c = (\gamma + D_{\text{eff}}) / (1 - D_{\text{eff}}) \quad (\text{IV.7})$$

Ce qui permet en principe de calculer κ_2 à partir de la définition de l'appendice 2:

$$\gamma = \beta (2 \kappa_2^2 - 1) \quad (\text{IV.8})$$

On choisit $\beta = 1,16$ (réseau triangulaire, voir appendice 1).

H_{c1} , H_c , H_{c2} et γ déduits des courbes d'aimantation à 4,2°K et des équations (IV.5) et (IV.7) où l'on fait $D_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$, sont portés sur le tableau 5, pour Nb(I) et Nb (II), sans les corrections d'effets irréversibles. Les résultats sont discutés en § IV,D.

Echantillon	H_{c1} (oe)	H_c (Koe)	H_{c2} (Koe)	γ
Nb(I)	540 ± 20	1.49	5.90 ± 0.05	20.4 lère aimant 28.5 He ↘
Nb(II)	380 ± 30	1.42	7.90 ± 0.05	47.3 ± 1.7 lère aimant
	350 ± 30	1.36		54 He ↘

Tableau 5

C - MESURES DE H_{c2} (T).

La détermination de la variation en température de H_{c2} a été faite par une méthode en radiofréquence, dont la description est donnée en (IV.5E). A 4.2°K on vérifie que la différence avec la détermination à partir des courbes d'aimantation en champ statique est négligeable ($< 1\%$). Les résultats sont donnés sur la figure 33.

D - INTERPRETATION DES RESULTATS DE H_{c1} , H_c , H_{c2} et γ .

1/ H_c et T_{co} .

Le niobium est un exemple de supraconducteur à couplage assez fort, pour lequel la loi de variation de $H_c(T)$ ne suit pas exactement la loi B.C.S.. On peut représenter $H_c(T)$ de manière très satisfaisante par une loi simplement parabolique^(65,66). Un argument thermodynamique général, et indépendant de toute description microscopique^(77, p.25) permet de relier T_{co} à $H_c(0)$ par la chaleur spécifique électronique par unité de volume γ_e :

$$H_c^2(0) = 2\pi \gamma_e T_{co}^2 \quad (IV.9)$$

De Sorbo⁽⁶⁷⁾ a montré que cette loi demeure vérifiée dans le cas du niobium sali par l'oxygène, avec une valeur de γ_e qui ne dépend pas de manière significative du

taux d'impuretés, au moins jusqu'à $\sim 2.6\%$ d'oxygène. En utilisant dans (IV.9) les valeurs de T_{co} et H_c (extrapolé à $T = 0$) que nous avons mesurés dans nos échantillons (tableaux 3 et 5), nous trouvons pour Nb(I) et Nb (II) des valeurs de γ_e respectivement 21% et 28% plus fortes que celles données par la littérature : $8 \text{ mJ mole}^{-1} \text{K}^{-2}$ par mesures magnétiques (65,66) et $7.8 \text{ mJ mole}^{-1} \text{K}^{-2}$ par mesures calorimétriques (56,17,78). L'écart, dans le cas de nos échantillons non recuits, doit donc être entièrement attribué à des effets d'irréversibilité : l'énergie magnétique $\int_0^H c_2 H dM$ fournie à l'échantillon sert d'une part à compenser l'énergie de condensation $\gamma_e T_{co}^2 / 4$ et d'autre part à vaincre les barrières qui s'opposent à la pénétration du flux. Donc si nous voulons disposer d'une évaluation correcte du champ thermodynamique $H_c(T)$ dans nos échantillons, excluant la contribution irréversible, nous devons utiliser une loi parabolique $H_c(T) = H_c^0 [1 - (T/T_{co})^2]$ où H_c^0 est tiré de (IV.9) avec γ_e indépendant de l'échantillon de Nb :

$$H_c(T) = H_c^0 (0) \frac{T_{co}}{T_{co}^0} [1 - (T/T_{co})^2] \quad (\text{IV.10})$$

où $H_c^0(0)$ et T_{co}^0 sont le champ critique thermodynamique et la température critique du niobium pur : $H_c^0(0) = 1990 \text{ oe}$, $T_{co}^0 = 9.25^\circ \text{K}$ (65).

La formule (IV.10) qui nous sera utile par la suite, est établie à partir de (IV.9) (qui résulte d'un théorème thermodynamique rigoureux), et à partir de deux faits expérimentaux établis sur des bases solides par différents auteurs : loi parabolique pour $H_c(T)$, et γ_e constant.

2/ H_{c1}

Pour mesurer H_{c1} , on a extrapolé les courbes expérimentales $\sqrt{B(\text{He})}$ à $B \rightarrow 0$. $\sqrt{B(\text{He})}$ est relativement linéaire en He au voisinage de H_{c1} , ce qui est le signe d'un comportement irréversible au dessus de ce champ (31)^{cl}. Ce comportement est montré sur la courbe d'aimantation de Nb(III) (figure 32) qui est beaucoup plus irréversible que les deux autres échantillons. Les valeurs mesurées de H_{c1} dans Nb(I) et Nb(II) sont portées sur le tableau 5. D'autre part on peut calculer

H_{cl} , à l'aide du paramètre κ_3 défini par Maki (79) :

$$H_{cl} = \frac{H_c}{\sqrt{2}} \frac{\text{Log} \kappa_3}{\kappa_3} \quad (\text{IV.11})$$

où κ_3 (4.2°K) $\approx 1.25 \kappa$. κ est le paramètre de Ginsburg-Landau habituel, qui est déterminé au §3. (voir aussi tableau 6). Le paramètre $R = [(H_{cl})_{exp} - (H_{cl})_{calc.}] / (H_{cl})_{calc.}$ est de $0,56 \pm 0,06$ pour Nb(I) et $0,37 \pm 0,09$ pour Nb(II). D'après l'étude faite sur le niobium par Goodman et Kuhn (80), le paramètre R est très sensible à l'état de surface. Les valeurs trouvées pour les grains ne sont pas loin de celles trouvées par ces auteurs dans le cas d'échantillons massifs ayant subi des dommages en surface (de 0.10 à $0,27$ pour ces échantillons). Nb(I) a un état de surface plus affecté que Nb(II). Lorsque l'on relie ce fait au résultat décrit au § D qui suit, selon lequel les courants de surface dans Nb(I) sont plus efficaces que dans Nb(II) pour écranter les variations de flux, on vérifie la suggestion faite par Barnes et Fink (81) remarquant que ces courants peuvent être stabilisés par les défauts de surface.

3/ H_{c2} - Paramètres $\kappa_1(T)$ et λ (définitions Appendice 1).

Les mesures de $H_{c2}(T)$ sont indépendantes des effets démagnétisants et des effets d'irréversibilité qui rendent délicates les déterminations de H_c , H_{cl} et $[dM/dH]_{H_{c2}}$.

Elles permettent une détermination précise du libre parcours moyen de l'échantillon. On suit, pour cela, la méthode décrite par H.W. (Helfand et Werthamer (41)). H.W. ont calculé $H_{c2}(T)$ pour un libre parcours moyen ℓ arbitraire. Ils montrent que le paramètre réduit $H_{c2}(T) / [dH_{c2}/dt]_{t=1}$ ($t = T/T_{c0}$) suit une loi presque universelle en fonction de la température, dépendant très peu de ℓ . D'autre part H.W. ont calculé numériquement la relation univoque entre la dérivée $(dh_{c2}/dt)_{t=1}$ du champ réduit $h_{c2}(t) = 0.5807 H_{c2}(t) / \kappa_0 H_c(0)$ et le libre parcours moyen réduit λ^{-1} , où $\lambda = 0.882 \xi_0 / \ell$.

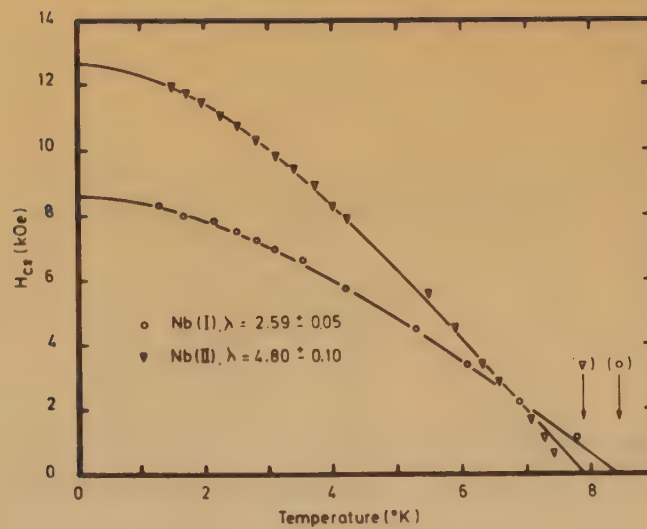


Figure 33. Champ critique H_{c2} en fonction de T , mesuré dans Nb(I) : O , et Nb(II) : ∇
 — : calculé à partir de la fonction universelle de H.W.
 Les flèches en bas à droite indiquent T_{c0} , la température de transition mesurée en champ nul.

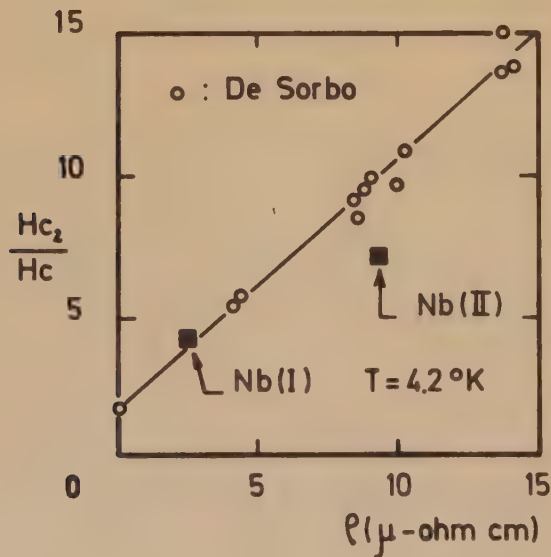


Figure 34. Corrélation entre H_{c2}/H_c mesuré à $T = 4.2^\circ K$ et la résistivité résiduelle ρ , pour le niobium non pur.

■ : Nb (I) et Nb (II) ;

O : d'après De Sorbo

κ_0 est le paramètre de G.L. pour le matériau pur (0.80 ± 0.02 pour Nb (65.66)). La mesure de $(dH_{c2}(t)/dt)_{t=1}$, conduit à dh_{c2}/dt , donc à λ . La figure 33 montre un accord à $\pm 2\%$ entre la théorie H.W. et les résultats expérimentaux dans Nb(II). Pour Nb(I) les points expérimentaux sont légèrement au-dessus de la courbe théorique. En utilisant $H_c(0)$ calculé à partir de (IV.10), et $(dH_{c2}/dt)_{t=1}$, on a calculé λ : tableau 6.

Echantillon	λ	$\kappa_1(T_{co}) = \kappa$	ℓ (Å)
Nb (I)	2.6 ± 0.1	2.37 ± 0.12	145 ± 5
Nb (II)	4.8 ± 0.2	3.65 ± 0.25	79 ± 3

Tableau 6

Remarque : Toutes les mesures sur le niobium très pur (65,66), ou tel que $\lambda < 2$ (80), montrent que la théorie H.W. n'est plus vérifiée à basse température. Nb (I) est près de la limite $\lambda = 2$, ce qui peut être la cause du léger écart noté plus haut.

La détermination du paramètre κ , qui est aussi $\kappa_1(T_{co})$ (42), est plus simple et ne nécessite pas l'utilisation des calculs H.W. En effet, au lieu d'utiliser $\kappa_1(T_{co}) = \lim_{T \rightarrow T_{co}} [H_{c2}(T) / \sqrt{2} H_c(T)]$, on peut définir $\kappa_1(T_{co})$ par

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_{co}} / \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_{co}} \quad (IV.12)$$

L'avantage de la définition (IV.12) tient, d'une part à ce que $\left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_{co}}$ peut être déterminé expérimentalement avec précision, d'autre part à ce que,

d'après (IV.10) $(\frac{dH_c}{dT})_{T_{co}}$ est indépendant de λ (les droites $H_c(T)$ en fonction de T^2 sont toutes parallèles). Les valeurs de κ ainsi déterminées sont portées sur le tableau 6.

Le libre parcours moyen électronique ℓ est ensuite calculé à partir de λ et de la longueur de cohérence B.C.S. ξ_0 . Les valeurs portées sur le tableau 6 sont obtenues avec $\xi_0 = 390 \text{ \AA}$ * (65). French (66) a trouvé $\xi_0 = 430 \text{ \AA}$, mais par une procédure moins directe que celle de Finnemore et al (65), en faisant intervenir des hypothèses sur la géométrie de la surface de Fermi.

On peut faire un test de la cohérence entre certaines données exposées dans les paragraphes précédents. Il consiste à comparer les mesures magnétiques $H_{c2}(0)/H_c(0)$ aux mesures électriques (résistivité ρ), à travers la loi empirique linéaire mise en évidence par De Sorbo (67) : figure 34.

L'accord est excellent pour Nb(I), tandis que la valeur de ρ mesurée sur Nb (II) semble être 50% trop forte. Ce désaccord peut être dû à la technique utilisée dans la mesure de Γ , qui devient d'autant moins précise que ρ est plus élevé, puisque c'est une mesure de courants de Foucault.

La théorie H.W. a été généralisée par Eilenberger (48) pour inclure la diffusion de caractère p sur les impuretés.

Le libre parcours moyen ℓ_{tr} réel est alors plus long que celui, ℓ , que l'on calcule en supposant que toute la diffusion se fait avec un caractère s. L'effet sur $H_{c2}(0)$ peut être important puisque, pour $\lambda = 2$, $H_{c2}(0)$ est diminué de 10% lorsque le libre parcours moyen $\ell_{tr} = 1,5 \ell$, où ℓ est le libre parcours moyen pour des fonctions d'onde purement s.

* le ξ_0 qui intervient dans la définition de λ est la longueur de cohérence du matériau pur.

Dans la limite des erreurs de mesure, on n'a observé aucun effet attribuable à la diffusion de type p sur l'un ou l'autre des échantillons.

4/ $(dM/dH)_{H_{c2}}$ et $\kappa_2(T)$.

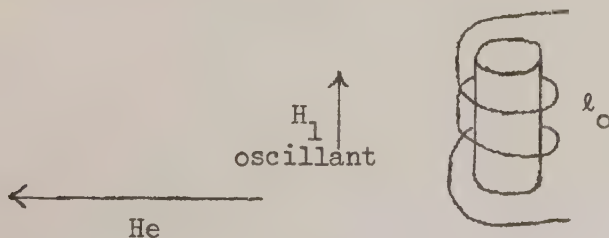
Ce problème est traité en détail dans la partie III, à propos des mesures d'aimantation par R.M.N.

E - MESURES MAGNETIQUES EN CHAMP ALTERNATIF.

Les expériences de R.M.N. dans l'état mixte nécessitent la connaissance de la réponse du système à un champ alternatif H_1 , perpendiculaire au champ extérieur. On doit savoir comment H_1 pénètre dans l'échantillon et dans quelles conditions les vortex se déplacent sous son action. Inversement le même problème se pose pour le petit champ émis par les noyaux, dont la détection donne le signal de résonance nucléaire.

Nous avons fait des mesures de la partie en phase de l'impédance alternative aux fréquences radio, sur Nb (I), Nb(II) et Nb(III). Les mesures sur Nb(III) ont permis de comprendre l'origine de la décroissance rapide du signal R.M.N. observée dans l'état mixte de cet échantillon. L'interprétation des mesures sur Nb(I) et Nb(II) est faite en terme de force de piégeage des vortex. On montre que dans le cas de petits mouvements de vortex induits par un champ alternatif, la force de rappel au voisinage d'un centre de piégeage n'est pas la même que celle qui intervient en régime critique.

L'échantillon est placé dans une bobine de self ℓ_0 , en série avec une autre bobine de self $\mathcal{L}$; ℓ_0 et $\mathcal{L}$ sont placées dans le circuit $\mathcal{L}C$ d'un oscillateur de type Colpitts, à courant constant. $\mathcal{L} \gg \ell_0$.



L'axe de la bobine est perpendiculaire à la direction du champ extérieur $\vec{H}_e$. Soit $\vec{H}_1$ le champ alternatif dans la bobine. La variation de fréquence du circuit oscillant, de l'état normal à l'état supraconducteur est proportionnelle à la variation du flux dans la bobine ℓ_0 . $\vec{B}$ étant l'induction dans l'échantillon en présence du champ $\vec{H}_e + \vec{H}_1$, on peut mettre la variation de fréquence sous la forme :

$$\omega_S - \omega_N = \Omega \left[1 - \frac{\vec{B} \cdot \vec{H}_1}{H_1^2} \right] \quad (\text{IV.13})$$

Où Ω a la dimension d'une fréquence : $\Omega = \frac{\eta}{2} \frac{\ell_0}{\mathcal{V}} \omega$. η est le coefficient de remplissage de la bobine ℓ_0 . (IV.13) exprime que la mesure de fréquence est équivalente à la mesure de la composante de $\vec{B}$ perpendiculaire à $\vec{H}_e$, en présence de $\vec{H}_1$. C'est une mesure de la partie en phase (non réactive) de l'impédance alternative de l'échantillon. Dans ces mesures, $|\vec{H}_1|/|\vec{H}_e| \approx 10^{-4}$ à 10^{-6} . Les profondeurs de pénétration des deux échantillons en poudre sont suffisantes pour que la réponse observée provienne de tout le volume. Les fréquences sont de l'ordre du M c/s.

La figure 35 montre la variation du paramètre $b_{\perp}$ mesuré, défini par :

$$b_{\perp} = \frac{\vec{B} \cdot \vec{H}_1}{H_1^2} \quad (\text{IV.14})$$

quand H_e est balayé de 0 à 10 Koe. $b_{\perp}$ est obtenu à partir de $\frac{\omega_S - \omega_N}{\Omega}$ mesuré et normalisé à 1 pour $H = 0$. Les mesures sont faites à 400 Kc/s, 2,2 Mc/s et 12.3 Mc/s, toutes à 4.2°K. Les courbes obtenues pour Nb(I) et Nb(II) sont réversibles et dépendent peu de la fréquence. Pour ces deux échantillons, quand H_e augmente à partir de 0, l'effet Meissner complet, c'est à dire $b_{\perp} = 0$, subsiste jusqu'à H_{c1} , le champ critique sans effets démagnétisants ($H_{c1} \approx 2H_{c1}^*$).

Au dessus de H_{c1} apparaît une composante $b_{\perp}$ finie qui augmente rapidement avec H_e . La pente $db_{\perp}/dH$ est très forte à H_{c1} .

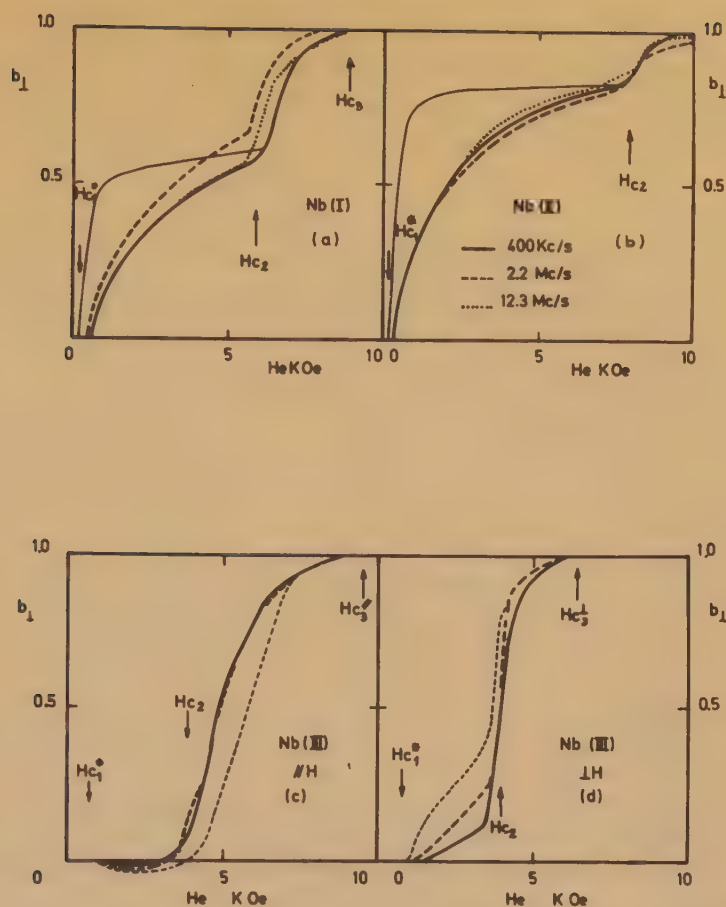


Figure 35. Paramètre $b_1 = \frac{\vec{B} \cdot \vec{H}_1}{[H_1]^2}$ mesuré à 4.2°K, pour 3 fréquences différentes :

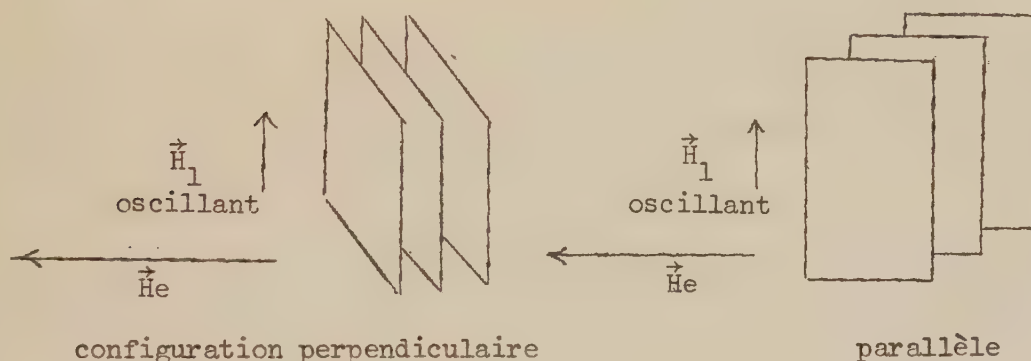
— : 400 Kc/s - - - : 2.2 Mc/s . . . : 12.3 Mc/s

H_{c1}^* et H_{c2} sont les champs critiques mesurés à partir des courbes de lère aimantation (figure 32).

Sur (a) et (b) la courbe en trait fin représente B/H mesuré sur les courbes d'aimantation et normalisé de manière à couper à H_{c2} les courbes expérimentales, au point de courbure maximum.

Au voisinage de H_{c2} , la variation est lente et $b_{\perp}$ approche une valeur < 1 . Au dessus de H_{c2} , il subsiste une exclusion partielle du flux alternatif jusqu'à $H_{c3} = 1.55 H_{c2}$ pour Nb(I). Elle est due à la supraconductivité de surface.

Dans le cas de Nb(III), le comportement est très différent. Les feuilles sont disposées parallèlement à l'axe de la bobine.



Dans la configuration perpendiculaire, il apparaît une induction $b_{\perp} \neq 0$ pour des champs un peu supérieurs au champ critique mesuré par aimantation en champ statique. La pente $db_{\perp}/dH$ est finie et dépend de la fréquence. Au-dessus de H_{c2} , la supraconductivité de surface disparaît pour $H_{c3} = 1.7 H_{c2}$. Dans la configuration parallèle, $b_{\perp}$ reste nul jusqu'à H_{c2} et la supraconductivité de surface s'annule pour $H_{c3} = 2.5 H_{c2}$.

Même dans la configuration perpendiculaire, qui est la plus favorable, pour l'entrée des vortex, $b_{\perp}$ reste petit jusqu'à H_{c2} . Ceci explique la faiblesse du signal nucléaire observé dans Nb (III). L'ensemble des résultats montre que la réponse à un champ alternatif transverse (c'est à dire $\perp$ He) dépend de deux effets :

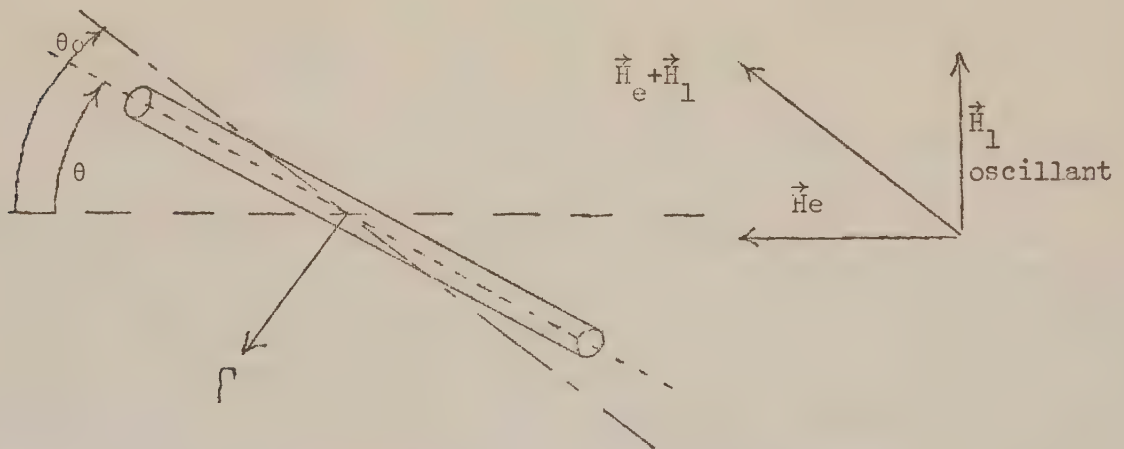
- Au-dessus de H_{c2} , la couche supraconductrice de surface (82)

permet la formation de supercourants capables de s'opposer aux variations de flux transverses à l'intérieur de l'échantillon. La couche a une efficacité de 100% dans le cas de la configuration parallèle, car ce sont les conditions les plus favorables pour la formation de boucles de courant macroscopiques.

L'écrantage par la couche superficielle est peu importante dans le cas des poudres, tandis qu'il est responsable de la disparition du signal de R.M.N. à H_{c2} dans Nb (III).

- En dessous de H_{c2} , à l'effet de surface se superpose la réponse du système de vortex à H_1 . Le champ H_1 tend à faire tourner les vortex, parce que les supercourants qui entourent les lignes de flux tendent à s'opposer aux variations de ce flux.

Le couple qui s'exerce sur un vortex, lorsque celui-ci ne suit pas exactement le champ oscillant est représenté ci-dessous :



Le couple est proportionnel à la différence angulaire $\theta - \theta_0$.

$$\Gamma = - L \phi_0 H_e [\theta(t) - \theta_0 \exp(i\omega t)] \quad (\text{IV.15})$$

où L est la "longueur effective" du vortex en mouvement, et ϕ_0 le quantum de flux. $\theta_0 = H_1/H_0$. $\theta(t)$ est l'angle de rotation du vortex par rapport à H_e , à l'instant t . Comme θ_0 est petit, les vortex restent pris au cours des rotations (ou des oscillations) dans les puits de potentiel des centres de piégeage. L ne pouvant pas dépasser la dimension caractéristique des échantillons ($\sim 20\mu$), la course effective par une extrémité de vortex est au maximum de $L\theta_0 \approx 20 \text{ \AA}$, beaucoup plus petite que les dimensions d'un centre de piégeage typique ($\sim \xi(T) \sim$ quelques centaines d' $\text{\AA}$).

Pour écrire l'équation du mouvement d'un vortex, nous procédons par analogie avec le modèle phénoménologique développé par Gittleman et Rosenblum⁽⁸³⁾ :

$$\frac{1}{2} L^2 (m \ddot{\theta} + \eta \dot{\theta} + k \theta) = r \quad (\text{IV.16})$$

Le premier terme du premier membre est le terme d'inertie, où m est la masse effective d'un vortex par unité de longueur.

Le second terme représente le frottement visqueux des électrons normaux du coeur du vortex, pendant le mouvement. η est la viscosité, introduite par Kim et al⁽⁸⁴⁾. Le dernier terme est le couple de rappel par les forces de piégeage, représentées par le paramètre k .

La solution de (IV.16) pour un champ oscillant à la fréquence ω est $\theta(t) = \theta_1 \exp(i\omega t)$ avec

$$(\theta_1/\theta_0)^{-1} = 1 + \frac{L}{2\phi_0 \text{He}} (k + i\omega\eta) = 1 + \frac{L\omega\eta}{2\phi_0 \text{He}} \left(\frac{\omega_p}{\omega} + i\right) \quad (\text{IV.17})$$

Dans (IV.17), $\omega_p = k/\eta$ est la fréquence de piégeage⁽⁸³⁾. La grandeur physique mesurée est $b_\perp$, et des considérations géométriques simples montrent que

$$b_\perp = \text{Re} \left[\frac{B}{\text{He}} \frac{\theta_1}{\theta_0} \right] \quad (\text{IV.18})$$

$$\text{D'où} \quad b_\perp^{-1} = \frac{\text{He}}{B} \left[1 + \frac{Lk}{2\phi_0 \text{He}} + \frac{L^2 \omega^2 \eta^2 / 4\phi_0^2 \text{He}^2}{1 + Lk/2\phi_0 \text{He}} \right] \quad (\text{IV.19})$$

(IV.17) et (IV.19) sont écrites en tenant compte de la faible valeur de m : le terme d'inertie du vortex est négligeable devant les autres⁽⁸⁵⁾. Expérimentalement, il n'y a pas de forte dépendance en fréquence de $b_\perp$ en dessous de H_{c2} , dans Nb(I) ou Nb(II). Ceci entraîne que $L \eta \omega < 2\phi_0 \text{He}$. Cette inégalité permet

de calculer la limite supérieure de L si l'on connaît η . On peut évaluer η à partir de la formule de Kim ⁽⁸⁴⁾ :

$$\eta = \frac{H_{c2}(0)\phi_0}{c^2\rho} = 4 \times 10^{-7} \left[\frac{1.75+0.88}{\rho} \right] \text{ U.E.S.} \quad (\text{IV.20})$$

la résistivité ρ est en $\mu\Omega\text{-cm}$ dans le troisième membre, obtenu à partir de la relation empirique établie par De Sorbo entre H_{c2}/H_c et ρ (figure 34). Dans la limite sale, η devient indépendant du libre parcours moyen ⁽⁸⁶⁾ et vaut 4×10^{-7} U.E.S. d'après (IV.20) : cette valeur a été confirmée expérimentalement ⁽⁸⁷⁾. Avec cette valeur de η , la limite supérieure de L est $10^{-4} \text{ cm} = 1 \mu$. On peut interpréter cette limite supérieure comme la distance maximum entre centres de piégeage. Goodman et Kuhn ⁽⁸⁰⁾ ont trouvé, dans des échantillons de niobium ayant subi différents traitements mécaniques, des densités de lignes de dislocations de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} , ce qui correspond à $L \sim 10^{-5} \text{ cm}$. Il est raisonnable d'estimer que L se trouve entre ces deux limites : $0,1\mu < L < 1 \mu$.

- Le terme de viscosité étant petit, il ne peut pas expliquer le fait que $b_{\perp} = \frac{B}{H_e} \text{Re}[\theta_1/\theta_0]$ décroît plus vite que $\frac{B}{H_e}$ en-dessous de H_{c2} , comme on peut le voir sur la figure 35 (a) et (b). Il est probable que le terme prépondérant dans (IV.16) est le terme de piégeage. Sur la figure 35 (a) et (b), $b_{\perp}$ fait un coude brusque au voisinage de H_{c2} , correspondant à la transition du second ordre. Pour évaluer la contribution à $b_{\perp}$ due au piégeage, qui est le terme $\text{Re}[\frac{\theta_1}{\theta_0}]$ de (IV.18), on compare $b_{\perp}$ mesuré à la courbe B/H tirée des mesures de 1^{ère} aimantation, et normalisée de manière à coïncider avec le coude de $b_{\perp}$ à H_{c2} . Ceci suppose que la force de piégeage s'annule à H_{c2} . En-dessous de H_{c2} , le terme de piégeage varie à peu près linéairement.

- On peut justifier l'hypothèse ci-dessus et expliquer le comportement linéaire. Deltour et Tinkham ⁽⁸⁸⁾ ont montré que, au voisinage de H_{c2} , la force de piégeage maximum k_M , est proportionnelle à Δ^2 , le carré du paramètre d'ordre, donc à $H_{c2} - H_e$. L'argument physique est le suivant : le potentiel d'ancrage est approximativement égal à la différence d'énergie libre entre état normal et état supraconducteur. La force de piégeage k_M , c'est à dire la force

égale et opposée à la force magnétique qui tend à décrocher un vortex hors du centre de piégeage, dans le régime critique, est

$$k_M = \frac{\phi_0}{4\pi} \zeta (H_{c2} - H) \quad (\text{IV.21})$$

où ζ a la dimension de l'inverse d'une longueur.

Ce modèle à la transition a été vérifié expérimentalement ⁽⁸⁹⁾. En utilisant la forme (IV.21), pour la force k dans (IV.19), nous trouvons, en comparant aux résultats expérimentaux, $\zeta L \approx 10$. Le produit ζL ainsi obtenu, est relatif à des petits mouvements, en dessous du régime critique. Mais on peut aussi tirer une valeur expérimentale de ζL des mesures de l'irréversibilité des courbes d'aimantation (tableau 5), cette fois dans le régime critique : on trouve une valeur 10 à 100 fois plus petite.

En conclusion, on ne peut pas utiliser le même paramètre ζ pour décrire, d'une part les forces de piégeage qui freinent les petits mouvements "sous-critiques" de rotation des vortex, d'autre part celles qui interviennent dans la redistribution des vortex lors d'une expérience d'aimantation, qui, elle se fait en régime critique. Cette difficulté de principe dans la définition de la force de piégeage, n'a été soulevée que récemment ⁽⁹⁰⁾.

C O N C L U S I O N

Ce sont souvent des expériences simples et d'un type classique comme des mesures de résistance électrique ou de grandeurs magnétiques conventionnelles, qui ont contribué à faire progresser rapidement au cours des dernières années la connaissance de la supraconductivité.

Il n'y a qu'un petit nombre d'expériences de R.M.N. dans ce domaine, pourtant vaste; dans l'introduction nous citons parmi elles deux exemples qui se sont montrés fructueux par eux-mêmes. Pourtant la R.M.N. est loin d'être utilisée de manière systématique en supraconductivité. A part quelques cas rares, elle se présente parmi plusieurs techniques possibles, tout en étant en général la plus malaisée à mettre en oeuvre.

Il y a une raison de principe à son manque de "compétitivité" dans ce domaine : la R.M.N. est intéressante lorsqu'il s'agit de mesurer des phénomènes très localisés, sur quelques distances interatomiques. Comme la supraconductivité fait intervenir des longueurs beaucoup plus grandes on perd d'un coup une bonne partie de l'intérêt de la méthode.

Malgré ce handicap, nous pensons avoir montré sur le cas du niobium que la méthode R.M.N. contribue utilement à la solution du problème posé au départ :

[Etudier la validité des descriptions théoriques concernant un supraconducteur de seconde espèce, dans l'état mixte, particulièrement au voisinage de H_{c2} .
Examiner l'influence de la température et du libre parcours moyen.

Dans l'introduction nous faisons la distinction entre deux types d'informations : celles concernant ce que nous appelons l'état fondamental, les autres concernant les états excités. Les premières sont données par la méthode de spectroscopie de Fourier nucléaire, les secondes par les mesures de relaxation nucléaire spin-réseau.

1/ Etat fondamental (Ch. III).

Nous désignons par là, de manière un peu incorrecte, l'arrangement des vortex, dans leur configuration la plus simple. Le terme "état fondamental" est utilisé pour la commodité, par opposition aux états excités étudiés par relaxation nucléaire. Qualitativement, les expériences de spectroscopie de Fourier nucléaire que nous avons faites, confirment l'existence d'un réseau ordonné de symétrie triangulaire déjà mise en évidence auparavant. Au voisinage immédiat de la transition, nous décrivons une méthode de mesure très sensible à l'apparition d'un ordre à longue distance entre vortex, qui permet d'observer la "cristallisation" du réseau des quelques centièmes de °K.

Quantitativement, la méthode mise au point s'est montrée utile à cause de sa grande précision, et parce qu'elle élimine automatiquement tout effet d'irréversibilité. Elle nous a permis de discuter les déviations au réseau d'Abrikosov loin de la transition, et de déterminer la variation avec la température du paramètre κ_2/κ .

Nous signalons quelques applications possibles de la méthode : mesures dynamiques d'aimantation dans un matériau irréversible, détection de la présence de défauts dans le réseau de vortex. Ces deux aspects mériteraient d'être approfondis. Malgré sa précision et sa souplesse d'emploi, cette nouvelle méthode d'étude du réseau de vortex a le même défaut que les autres méthodes R.M.N. : elle ne permet pas de "voir" vraiment les vortex, comme le fait la méthode par "décoration" superficielle.

2/ Etats excités (Ch. II).

Les propriétés de cohérence des électrons supraconducteurs rendent la relaxation nucléaire très sensible à la température, au voisinage du champ critique H_{c2} . Nous avons utilisé cette propriété pour donner une preuve de l'existence de la supraconductivité sans bande interdite, induite par un champ magnétique extérieur dans un échantillon massif de seconde espèce. Nous pensons que c'est l'apport le plus positif du travail présenté dans cette thèse. Nous avons examiné la validité des différentes théories de l'état S.S.B.I. par une comparaison quantitative entre temps de relaxation calculé et mesuré en tenant compte de la valeur exacte du libre parcours moyen. La conclusion de cette étude est identique à celle qui résulte des mesures d'atténuation ultrasonore : l'accord quantitatif est obtenu en supposant que la dérivation microscopique des équations de G.L. introduit une densité d'état effective inférieure à la densité d'état dans l'état normal, mesurée par exemple par chaleur spécifique. La valeur du facteur de réduction ne dépend pas de la méthode de mesure, et n'est pas sensible à la pureté. Cette réduction a donc un sens physique; elle a été mise en évidence également dans le vanadium et mériterait de faire l'objet d'une étude théorique.

Ces expériences conduisent à une définition empirique de la région S.S.B.I. du diagramme de phase. En dehors de cette région, on a pu observer un comportement de type B.C.S., et mesurer une largeur de bande d'énergie interdite, comparable à celle déterminée à partir d'autres méthodes.

Dans l'échantillon le plus pur, et au voisinage de T_{co} , on observe une relaxation très anormale, juste à la transition, qu'il n'est pas possible d'expliquer dans le cadre de la théorie S.S.B.I.. L'anomalie suggère une relaxation supplémentaire due aux fluctuations thermodynamiques au voisinage de la transition. Le calcul donne des ordres de grandeur très différents suivant la relation de dispersion attribuée aux modes de fluctuations les plus efficaces.

Si l'effet est réellement tel que nous l'interprétons, la R.M.N. serait probablement la seule méthode permettant d'étudier ces modes*. Sur le plan expérimental, il est probable que ces mesures vont être reprises, afin de préciser l'influence du libre parcours moyen.

En résumé, la relaxation nucléaire est une méthode de mesure des états excités particulièrement fine. Elle n'est sensible qu'à la contribution de ces états, qui ne risque pas d'être mélangée à celle des phonons, comme dans la conductivité thermique. Elle présente sur l'atténuation ultrasonore l'avantage d'un facteur de cohérence qui la rend très sensible à la température. Elle n'est pas aussi directe que l'effet tunnel, mais permet de travailler dans l'état massif.

3/ La mesure du déplacement de Knight (Ch. II § F) dans l'état supraconducteur joue un rôle à part, car elle concerne plutôt la structure de bande du métal étudié. A bas champ et basse température (dans une région du diagramme de phase du type B.C.S, du point de vue de la relaxation nucléaire) on pense avoir mesuré une faible variation du déplacement de Knight. Elle est compatible avec l'interprétation par un déplacement d'origine essentiellement orbitale.

La supraconductivité faisant intervenir des interactions à très longue portée, on ne peut pas tirer le parti maximum des avantages offerts par la R.M.N.. Elle nous a permis cependant de recueillir sur l'état mixte un ensemble cohérent de renseignements, souvent complémentaires de ceux donnés par d'autres méthodes.

* Les "fluctuations" qui sont étudiées par des expériences de réponse à un champ électromagnétique ne sont pas à proprement parler, thermodynamiques, mais plutôt induites par le champ e.m. lui-même. D'autre part, dans notre cas ce sont les modes longitudinaux qui interviennent, alors que dans l'autre cas ce sont les modes transverses (voir appendice 3).

APPENDICE 1

Description de l'état magnétique d'un supraconducteur de seconde espèce au voisinage de la transition en champ, à température quelconque.

Champ $H_{c2}(T)$ et concept de réseau d'Abrikosov.

Nous donnons une revue très succincte des concepts introduits dans l'étude du problème posé par le titre ci-dessus, ainsi que des méthodes utilisées et des formules fondamentales dont il est fait un usage constant dans les chapitres II, III et IV. Le tableau ci-dessous résume les solutions apportées au problème dans l'ordre chronologique (certaines références manquent parce qu'elles n'ont pas été jugées essentielles).

Méthode générale utilisée	$H = H_{c2}$	$H \lesssim H_{c2}$
$T \lesssim T_{co}$ Equations de Ginsburg-Landau (G.L.)	Un paramètre unique κ pour décrire H_{c2} et $-4\pi M$ équation G.L. linéarisées $\downarrow$ $H_{c2}(T) = \sqrt{2} \kappa H_c(T)$	concept de réseau d'Abrikosov [71] $\downarrow$ $-4\pi M = \frac{H_{c2}^2 - H^2}{\beta(2\kappa^2 - 1)}$
T quelconque théorie microscopique des équations (G.L.) Gorkov [72]. Généralisation du réseau d'Abrikosov à toute température.	Deux paramètres $\kappa_1(T)$ et $\kappa_2(T)$ dépendant de T sont nécessaires pour décrire H_{c2} et $-4\pi M$ $H_{c2}(T) = \sqrt{2} \kappa_1(T) H_c(T)$ Gorkov [73] : $\ell \gg \xi_0$ Shapoval [74] : $\ell \ll \xi_0$ revu par Maki [42] " " et de Gennes [31] Helfand-Werthamer (H.W.): [41] ℓ arbitraire repris par Eilenberger [48] ℓ arbitraire (avec diffusion type p)	$-4\pi M = \frac{H_{c2}^2 - H^2}{\beta(2\kappa_2^2(T) - 1)}$ Maki [42] : $\ell \ll \xi_0$ revu par Caroli et al [69] $\ell \ll \xi_0$ Maki et Tsuzuki [75] $\ell \gg \xi_0$ Eilenberger [48] ℓ arbitraire avec diffusion type p.

$$1) \quad T \lesssim T_{co}.$$

On peut utiliser l'équation phénoménologique du paramètre d'ordre ψ de Ginsburg - Landau (G.L.). Elle ne peut être résolue simplement qu'à $H = H_{c2}$. En effet, dans cette limite, on peut la linéariser, c'est-à-dire négliger le terme à la quatrième puissance du paramètre d'ordre. Il y a dégénérescence et il existe un grand nombre de solutions ψ_k à l'équation G.L, qui toutes se ramènent à une forme analytique simple. Elles conduisent directement à la valeur du champ critique supérieur H_{c2} , qui peut s'exprimer en fonction du champ critique thermodynamique à travers le paramètre κ de G.L :

$$H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_c \quad (A_1.1)$$

La résolution de l'équation G.L. complète est beaucoup plus délicate. Pour résoudre de manière approchée le problème en dessous de H_{c2} , Abrikosov⁽⁷¹⁾ a procédé par continuité. Partant de l'idée d'un réseau périodique de lignes de flux traversant l'échantillon, il remarque que la solution de l'équation G.L. pour le paramètre d'ordre doit d'une part rappeler la forme analytique des solutions ψ_k , d'autre part présenter la périodicité spatiale du réseau : il écrit le paramètre d'ordre ψ_L sous la forme d'une combinaison linéaire des ψ_k , la périodicité étant imposée aux coefficients des ψ_k .

A partir de cette hypothèse simple, le prolongement se fait en normalisant convenablement ψ_L par une méthode variationnelle. La normalisation dépend de la périodicité choisie au départ. Le résultat s'écrit

$$\langle |\psi_L|^2 \rangle = \frac{H_{c2} - H}{\beta(2\kappa^2 - 1)} \left(\frac{2\kappa^2}{H_{c2}} \right) \quad (A_1.2)$$

où $\langle \rangle$ désigne la moyenne sur tout le volume de l'échantillon.

La norme du paramètre d'ordre s'annule comme $H_{c2} - H$ à la transition.

Le fait remarquable, dans $(A_1.2)$, vient de ce que la périodicité choisie au départ n'intervient qu'à travers le paramètre β , qui est d'ailleurs voisin de 1.

Une relation utile existe entre $\langle |\psi_L|^4 \rangle$ et $\langle |\psi_L|^2 \rangle$:

$$\langle |\psi_L|^4 \rangle / \langle |\psi_L|^2 \rangle^2 = \beta \quad (A_1.2')$$

Le champ local dû aux supercourants entourant les vortex s'écrit :

$$h_S = - 4\pi \frac{e}{m c} |\psi_L|^2 \quad (\text{avec } \kappa = 1) \quad (A_1.3)$$

ce qui permet d'évaluer toutes les grandeurs macroscopiques intéressantes comme l'induction magnétique $B = H + \langle h_S \rangle$:

$$B = H - \frac{H_{c2} - H}{\beta(2\kappa^2 - 1)} \quad (A_1.4)$$

l'aimantation $M = (B - H)/4\pi$:

$$- 4\pi M = \frac{H_{c2} - H}{\beta(2\kappa^2 - 1)} \quad (A_1.5)$$

et aussi l'énergie libre par unité de volume :

$$F = \frac{B^2}{8\pi} - \frac{(H_{c2} - B)^2}{1 + (2\kappa^2 - 1)\beta} \quad (A_1.6)$$

(A₁.6) montre qu'à induction constante, l'énergie libre est minimisée pour β minimum. Donc β minimum correspond au réseau le plus stable. Klein et al⁽⁷⁶⁾ ont montré, en faisant varier la périodicité, que le réseau le plus stable près de H_{c2} était triangulaire, c'est à dire que les valeurs maximum de champ magnétique interne se placent aux sommets de triangles équilatéraux. Pour ce réseau $\beta = 1,16$. Toutefois la différence avec un réseau carré, précédemment étudié par Abrikosov, est très faible puisque dans ce cas $\beta = 1,18$. Il n'est pas possible, pratiquement, de distinguer les deux réseaux par la mesure de la pente de B à H_{c2} , car la différence n'est que de $\sim 2\%$ entre les deux cas. Des techniques beaucoup plus fines sont nécessaires, et font l'objet du Ch. III.

2/ T Quelconque.

Sans entrer dans les détails, nous donnons les résultats essentiels dont nous avons besoin : un seul paramètre ne suffit plus à décrire à la fois $H_{c2}(T)$ et $-4\pi M$. On utilise deux coefficients κ_1 et κ_2 , dépendant à la fois de la température et du libre parcours moyen, et tels que $\kappa_1(0) = \kappa_2(0) = \kappa$. Les relations (A₁.1) et (A₁.5) ne sont pas changées dans leur forme :

$$H_{c2}(T) = \sqrt{2} \kappa_1(T) H_c(T) \quad (A_1.7)$$

$$-4\pi M = \frac{H_{c2} - H}{\beta(2\kappa_2^2(T)-1)} \quad (A_1.8)$$

Les variations avec la température de κ_1 et κ_2 sont publiées en détail dans l'article de Eilenberger⁽⁴⁸⁾ pour différentes valeurs du libre parcours moyen électronique, plus exactement pour diverses valeurs du paramètre réduit introduit par H.W.⁽⁴¹⁾:

$$\lambda = v_F / 2\pi T_{co} \ell = 0.882 \xi_0 / \ell$$

(v_F = vitesse de Fermi)

Elles sont également calculées avec et sans diffusion de caractère p sur les impuretés.

Les effets de champ démagnétisant sur l'aimantation sont décrits dans l'appendice 2.

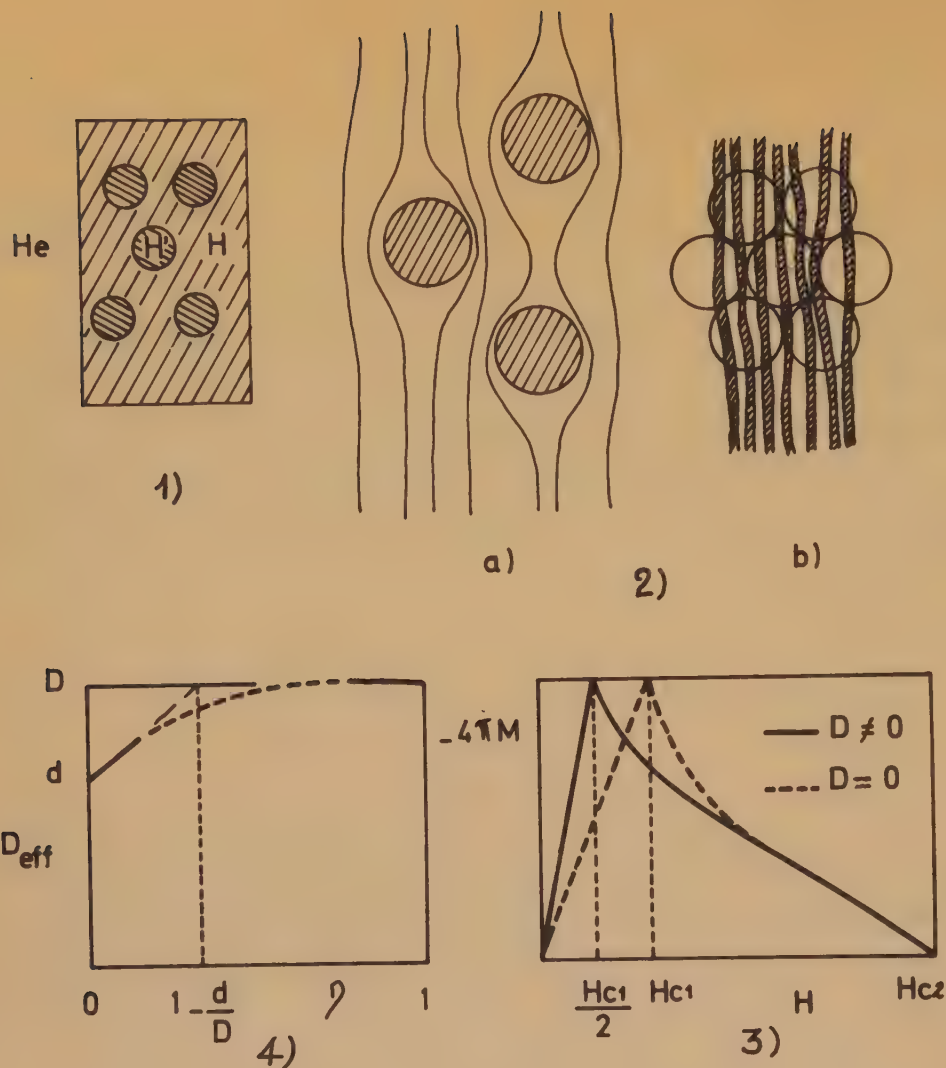


Figure A₂.

- 1) : He : champ extérieur à l'échantillon.
 H : champ dans les interstices entre les grains.
 H' : champ dans les grains de la poudre.
- 2) a) Lignes de flux pour un échantillon dilué.
b) " " pour un échantillon compact.
- 3) Courbes d'aimantation sans champ démagnétisant (---) et avec champ démagnétisant (—), dans la limite $\gamma \gg 1$.
- 4) Facteur démagnétisant dans un échantillon composite cylindrique ($D = \frac{1}{2}$), formé de grains sphériques ($d = \frac{1}{3}$), dilués (η = facteur de remplissage).

APPENDICE 2

Champ démagnétisant dans un échantillon composite - Cas d'une poudre.

Dans le cas général le calcul du champ démagnétisant nécessite de tenir compte du raccordement des lignes de flux de la surface d'un grain à celle d'un autre grain voisin, dans la poudre. Pour éviter ces complications, on se place dans les deux cas limites a) d'un échantillon dilué (coefficient de remplissage η petit) et b) d'un échantillon dense (η proche de 1) (figure A₂.2).

On extrapole ensuite ces deux cas limites.

- A l'échelle macroscopique (grande devant la taille des grains), par définition.

$$\langle B \rangle = H + 4 \pi \langle M \rangle \quad (A_2.1)$$

$$H = H_e - 4 \pi D \langle M \rangle \quad (A_2.2)$$

Les différents champs intervenant dans le problème sont représentés sur la figure (A₂.1). $\langle B \rangle$ et $\langle M \rangle$ sont des moyennes, sur tout l'échantillon, de l'induction et de l'aimantation. Ce sont des grandeurs mesurables. H_e est le champ extérieur, D le facteur démagnétisant de la poudre prise dans son ensemble.

- A l'échelle d'un grain, on peut définir l'induction B_S à l'intérieur du grain par le même type d'équations :

$$B_S = H' + 4 \pi M' \quad (A_2.3)$$

$$H' = H - 4 \pi d M \quad (A_2.4)$$

Où d est le facteur démagnétisant du grain isolé et M son aimantation. L'aimantation est une grandeur extensive :

$$\langle M \rangle = \eta M \quad (A_2.5)$$

On ne peut raisonner à l'échelle d'un grain qui si celui-ci est suffisamment éloigné de ses voisins. On peut alors négliger les distorsions des lignes de flux au voisinage de la surface et (A_{2.3}) et (A_{2.4}) sont correctes. Ceci nous conduit à envisager les deux cas limites a) et b) de la figure (A_{2.2})

a) Echantillon, η petit.

1°) Région d'effet Meissner complet. Alors $B_S = 0$. De (A_{2.3}), (A_{2.4}), (A_{2.1}) et (A_{2.2}) on tire

$$\langle M \rangle = - \frac{H_e}{4\pi} \frac{\eta}{1-(d+\eta D)} \quad (A_{2.6})$$

2°) Etat mixte au voisinage de H_{c2} .

La formule (A_{1.8}) de l'appendice 1 est applicable à H' et M :

$$-4\pi M = \frac{H_{c2} - H'}{\beta(2\kappa_2^2 - 1)} \quad (A_{2.7})$$

Posons $\gamma = \beta(2\kappa_2^2 - 1)$. (A_{2.7}), jointe à (A_{2.3}) et (A_{2.4}) conduit à

$$-4\pi M = \frac{H_{c2} - H}{\gamma + d} \quad (A_{2.8})$$

(voir aussi Cape et Zimmerman ⁽⁷⁰⁾)

de (A_{2.2}) et (A_{2.8}) on tire :

$$\langle M \rangle = - \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\eta}{\gamma + (d + \eta D)} \right] (H_{c2} - H_e) \quad (A_{2.9})$$

b) Echantillon concentré (η voisin de 1).

Lorsque les interstices entre grains sont petits, l'échantillon se comporte comme un milieu homogène, les grains étant "connectés magnétiquement", c'est à dire que les lignes de flux se rejoignent de grain à grain sans distorsion notable.

1°) Dans l'état Meissner complet, $B = H_e + 4\pi(1-D)M = 0$ et

$$M = - \frac{H_e}{4\pi} \frac{1}{1-D} \quad (A_{2.10})$$

Il y a un facteur d'augmentation $\frac{1}{1-D}$ par rapport au cas où il n'y a pas d'effets démagnétisants.

2°) Dans l'état mixte,
$$M = -\frac{1}{4\pi} \frac{H_{c2} - H_e}{\gamma + D} \quad (A_2.11)$$

Il y a cette fois un facteur de réduction $\frac{\gamma}{\gamma+D}$

Remarque. (A₂.7) et (A₂.9) donnent (A₂.10) et (A₂.11) dans la limite $\eta \rightarrow 1$, à condition de prendre $d \rightarrow 0$. Ceci veut dire, physiquement, que dans une poudre compacte, les effets démagnétisants des grains individuels deviennent négligeables: l'image de la "connexion magnétique" est correcte.

c) Cas où $\gamma \gg 1$.

(A₂.9) montre que $\langle M \rangle$ est peu sensible aux effets démagnétisants, dans l'état mixte (figure A₂.3). Ceci n'empêche pas que les effets démagnétisants peuvent être observés expérimentalement. Il suffit de mesurer $\langle B \rangle$ au lieu de $\langle M \rangle$:

limite η petit : $\langle B \rangle = H_e - \frac{1-D}{\gamma+(d+\eta D)} (H_{c2} - H_e) \quad (A_2.12)$

limite $\eta \lesssim 1$: $\langle B \rangle = H_e - \frac{1-D}{\gamma+D} (H_{c2} - H_e) \quad (A_2.13)$

Dans les expériences de spectroscopie de Fourier nucléaire (Ch. III), on mesure les effets démagnétisants sur une quantité proportionnelle à B_S , qui est donné à partir de (A₂.3) et (A₂.4) par :

limite η petit : $B_S = H_e - \left[\frac{1-(d+\eta D)}{\gamma+(d+\eta D)} \right] (H_{c2} - H_e) \quad (A_2.14)$

limite $\eta \lesssim 1$: $B_S = H_e - \left[\frac{1-D}{\gamma+D} \right] (H_{c2} - H_e) \quad (A_2.15)$

Sur la figure (A₂.4) on a porté la valeur du facteur démagnétisant effectif $Deff$ dans les deux limites : η petit et $\eta \lesssim 1$ (courbes en trait plein).

Deff est défini comme le coefficient intervenant au dénominateur de l'expression donnant $\langle M \rangle$:

$$4 \pi \langle M \rangle = \frac{\eta}{\gamma + \text{Deff}} (H_{c2} - H_e) \quad (A_2.16)$$

Les valeurs choisies pour d et D , sur la figure (A₂.4) correspondent au cas réel de Nb(I) et Nb(II) : $D = \frac{1}{2}$, puisque l'échantillon est cylindrique et $d \approx \frac{1}{3}$, parceque les grains sont approximativement sphériques.

En supposant que Deff varie de façon monotone entre ses deux limites, la figure montre, par extrapolation, que $D \approx \text{Deff}$ quand $1 - \frac{d}{D} \ll \eta \ll 1$. Dans nos échantillons, $1 - \frac{d}{D} = \frac{1}{3}$ est plus petit que $\eta = \frac{1}{2}$. Deff $\sim \frac{1}{2}$.

La figure (A₂.3) montre les courbes d'aimantation avec et sans facteur démagnétisant, dans la limite $\gamma \gg 1$. $D = \frac{1}{2}$.

APPENDICE 3

RELAXATION NUCLEAIRE PAR LES FLUCTUATIONS THERMODYNAMIQUES AU VOISINAGE DE H_{c2} .

1/ Expression générale du taux de relaxation R_f par un champ fluctuant.

Soit δh_x le champ fluctuant perpendiculaire à l'axe Oz.

$$R_f \approx \gamma_n^2 \int \langle\langle \delta h_x(r,t) \delta h_x(r,0) \rangle\rangle \exp(i\omega_n t) dt$$

où $\langle\langle \rangle\rangle$ désigne une double moyenne spatiale et thermodynamique. R_f se présente comme la transformée de Fourier à la fréquence de Larmor nucléaire de la fonction de corrélation du champ fluctuant; l'expression est analogue à (I.3). Elle est intimement liée au théorème de Wiener-Khintchine (voir Ch. II, §A) : le taux de relaxation nucléaire est donné par la composante à la fréquence de Larmor du spectre de bruit (ou de fluctuations) qui, d'après ce théorème, est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du phénomène aléatoire. Supposons que la fluctuation soit non résonante, c'est à dire purement amortie, en un temps τ . Alors la fonction de corrélation de δh_x devient $\langle\langle \delta h_x^2 \rangle\rangle \exp(-t/\tau)$ et

$$R_f \approx \gamma_n^2 \langle\langle \delta h_x^2 \rangle\rangle \frac{1/\tau}{\omega_n^2 + 1/\tau^2}$$

En particulier, si $1/\tau \gg \omega_n$, ce qui est généralement le cas :

$$R_f \approx \gamma_n^2 \tau \langle\langle \delta h_x^2 \rangle\rangle \quad (A_3.1)$$

2/ Calcul de $\langle\langle \delta h_x^2 \rangle\rangle$.

Les seuls modes de fluctuations thermodynamiques étudiés, sont les modes longitudinaux. Au sens strict, on peut parler de fluctuations du paramètre d'ordre, mais nous supposerons que les courants, donc les champs suivent de façon adiabatique ces fluctuations.

Eilenberger ⁽⁶⁰⁾ a montré que les modes transverses* ont une énergie libre plus élevée et sont donc moins probables que les modes longitudinaux. Physiquement, un mode longitudinal peut être imaginé comme une déformation du réseau des vortex conservant à peu près la symétrie cylindrique des vortex (modes de compression), tandis qu'un mode transverse ne la conserve pas (modes de cisaillement).

La suite du calcul est purement technique. Nous utilisons les notations d'Eilenberger, sans les réintroduire toutes.

Partant de la solution $\phi(r|0)$ des équations de G.L. linéarisées (réseau d'Abrikosov) et de la solution $\phi(r|r_0)$ obtenues par translation d'un vecteur r_0 , Eilenberger construit les modes longitudinaux comme combinaison linéaire des solutions :

$$u_{\pm}(r|r_0, k) = (\xi_{\pm}(r_0)/2|\xi_{\pm}(r_0)|)^{1/2} (\exp(ikZ)\phi(r|r_0) \pm \exp(-ikZ)\phi(r|-r_0))$$

$$v_{\pm}(r|r_0, k) = (\xi_{\pm}(r_0)/2|\xi_{\pm}(r_0)|)^{1/2} (i\exp(ikZ)\phi(r|r_0) \mp \exp(-ikZ)\phi(r|-r_0))$$

les coefficients $\xi_{\pm}$ sont tabulés ⁽⁶⁰⁾. La fluctuation du paramètre d'ordre relatif à ce mode (r_0, k) peut s'écrire :

$$\delta \psi(r|r_0, k) = V^{-1/2} \sum_{v=\pm} (a_v(r_0, k)u_v(r|r_0, k) + b_v(r_0, k)v_v(r|r_0, k))$$

le champ fluctuant associé au mode (r_0, k) est donné par la seconde équation de G.L. qui ne peut pas être résolue exactement. On peut trouver une solution approchée sous la forme

$$\delta B_x \approx \frac{V^{-1/2}}{2\kappa^2} \left\{ \phi_0(r) k [a_- v_- - b_- u_-] + c.c. \right\}$$

* Les modes transverses interviennent dans la réponse du supraconducteur à un champ électromagnétique, et ont été calculés dans ce cas, avec les modes longitudinaux par Caroli et Maki ⁽⁹¹⁾.

Le mode $\nu = (-)$ donne la plus forte contribution, et pour simplifier les calculs on néglige le mode $\nu = (+)$.

Le produit δB_x^2 fait intervenir $a_-^2 + b_-^2$, qui peut être calculé à partir de l'énergie libre du mode (r_0, k) :

$$\delta \mathcal{F}(r_0, k) = C \left[k^2 + \left(\kappa^2 - \frac{1}{2} \right) \alpha^2 \xi_-(r_0) \right] \left[a_-^2(r_0, k) + b_-^2(r_0, k) \right]$$

A cause du théorème d'équipartition, on peut alors écrire

$$\langle\langle \delta B_x^2(r|r_0, k) \rangle\rangle \approx \frac{V^{-1} \alpha^2 k^2}{4 \kappa^4} \left\{ 2\beta C \left[k^2 + \left(\kappa^2 - \frac{1}{2} \right) \alpha^2 \xi_-(r_0) \right] \right\}^{-1} \quad (A_3.2)$$

où $\beta = \frac{1}{kT}$. Le taux de relaxation, sommé sur tous les modes (r_0, k) , peut s'écrire :

$$R_f \approx \gamma_n^2 \frac{H_{c2}^2}{\sum_{r_0, k}} \frac{\langle\langle \delta B_x^2(r|r_0, k) \rangle\rangle}{\epsilon(r_0, k)} \quad (A_3.3)$$

On a supposé que (A₃.1) était valable, c'est à dire que les modes sont amortis, en un temps $\epsilon^{-1}(r_0, k)$.

L'énergie d'un mode (r_0, k) a été calculée par Maki⁽⁶¹⁾. La relation de dispersion obtenue s'écrit :

$$\epsilon(r_0, k) = \mathcal{D} \left[k^2 + \alpha^2 \xi_-(r_0) \right] \quad (A_3.4)$$

où $\mathcal{D}$ est la constante de diffusion dans le métal normal.

En introduisant (A₃.4) et (A₃.2) dans (A₃.3) et en intégrant sur tous les modes disponibles, le calcul approché de R_f conduit à :

$$R_f \approx \frac{\gamma_n^2 H_{c2}^2 \bar{B} \alpha Z_-}{3 \cdot 2 \cdot \pi \beta C \kappa^2 \mathcal{D} \left[\left(\kappa^2 - \frac{1}{2} \right) + 1 \right]}$$

R E F E R E N C E S

- 1) L.C. HEBEL and C.P. SLICHTER, P.R. 113, 1504 (1959).
- 2) A.G. REDFIELD, P.R. 162, 367 (1967).
- 3) Voir la revue présentée par W.D. Knight dans : Proc. XIV th. Colloque Ampère, Ljubljana, 1966, p. 311.
- 4) J.M. DELRIEU et J.M. WINTER, Solid State Commun. 4, 545 (1966).
- 5) Y. MASUDA, and A.G. REDFIELD, P.R. 125, 159 (1962).
- 6) K. ASAYAMA and Y. MASUDA, J. Phys. Soc. Japan 20, 1290 (1965).
K. ASAYAMA and YAMAGATA, J. Phys. Soc. Japan, 22, 347, (1967).
- 7) B.G. SILBERNAGEL, M. WEGER, W.G. CLARK and J.H. WERNICK, P.R. 153, 535 (1967).
- 8) W. FITE, II, and A.G. REDFIELD, P.R., 162, 358 (1967).
- 9) J. BUTTERWORTH, and D.E. Mac LAUGHLIN, P.R.L., 20, 265 (1968).
- 10) A. ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire - Paris (1961).
- 11) M. CYROT, Thèse - Paris 1968.
- 12) LAQUER and DECKER, Cryogenics Vol. 6, n°2, 109 (1966).
- 13) ROBERTS - Superconductive materials and some of their properties, edited by N.B.S.
- 14) Properties of materials at Low temperatures. Ed. by V.J. Johnson.
Pergamon Press (1961).
- 15) R.E. WALSTEDT, E.L. HAHN, C. FROIDEVAUX and E. GEISSLER, Proc. Roy. Soc. 264, 499 (1965).
- 16) E. HOARE, L.C. JACKSON, and N. KURTI - Experimental cryophysics, p. 191,
London : Butterworths - 1961.
- 17) J. FERREIRA da SILVA, N.W.J. VAN DUYKEREN and Z. DOKOUPIL, Physica 32, 1253 (1966).
- 18) J. LE G. GILCHRIST and P. MONCEAU, Phil. Mag. 18, 237 (1968).
- 19) S.H. AUTLER, E.S. ROSENBLUM and K.H. GOOEN, P.R.L. 9, 489 (1962).
- 20) N. TSUDA, S. KOIKE and T. SUZUKI, Physics Letters 22, 412 (1966).
- 21) M. CYROT, C. FROIDEVAUX and D. ROSSIER, P.R.L. 19, 677 (1967).
- 22) D.E. MAC LAUGHLIN, and D. ROSSIER, Proc. XI th. Int. Conference on Low temperature
Physics, St- Andrews (1968) Vol. II, p. 943
- 23) Y. MASUDA and N. OKUBO, J. Phys. Soc. Japan, 26, 309 (1969).

- 24) A. NARATH, P.R. 162, 320 (1967).
- 25) J. BUTTERWORTH, Proc. Phys. Soc. (London) 85, 735 (1965).
- 26) K. ASAYAMA and J. ITOH, J. Phys. Soc. Japan 17, 1065 (1962).
- 27) J. BARDEEN, L.N. COOPER and J.R. SCHRIEFFER, P.R. 108, 1175 (1957).
- 28) L.P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.T.P. 34, 505 (1958).
- 29) A.A. ABRĖKOSOV, L.P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.T.P. 12, 1243 (1961).
- 30) M.A. REIF, et F. WOOLF, P.R. 137, 557 (1965).
- 31) P.G.de GENNES, Phys. Mat. Kond. 3, 79 (1964).
- 32) E. GUYON, Advances in Physics, 15, n°59, 417 (1966).
- 33) N.N. BOGOLUBOV, Nuov. Cim. 7, 794 (1958).
- 34) P.G. de GENNES, superconductivity of metals and alloys.
W.A. Benjamin Inc. New York (1966).
- 35) P.W. ANDERSON, J.P.C.S. 11, 26 (1959).
- 36) M. CYROT, Journal de Physique 27, 283 (1966).
- 37) Groupe de supraconductivité d'Orsay, Phys. Cond. Mat. 5, 141 (1966).
- 38) L. NEUMANN, Phys. Letters 22, 396 (1966).
- 39) U. BRANDT; W. PESCH; and L. TEWORDT, Z. für Physik. 201, 209 (1967).
- 40) D. EPPEL, W. PESCH, and L. TEWORDT, Z. für Physik, 197, 46 (1966).
- 41) E. HELFAND and N.R. WERTHAMER, P.R. 147, 288 (1966).
- 42) K. MAKI, Physics 1, 21 (1964).
- 43) P. LINDENFELD, E.A. LYNTON and R. SOULEN, Proc. Xth Conf. on low temperature
Physics (Moscou).
- 44) R. KAGIWADA, M. LEVY, I. RUDNICK, H. KAGIWADA, K. MAKI, P.R.L. 18, 74 (1967).
- 45) K. MAKI, P.R. 156, 437 (1967).
- 46) U. BRANDT, Physics Letters, 27A, 645 (1968).
- 47) W. PESCH, Physics Letters, 28A, 71 (1968).
- 48) G. EILENBERGER, P.R. 153, 584 (1967).
- 49) J. BUTTERWORTH, P.R.L. 5, 305 (1960).
- 50) K. ASAYAMA and J. ITOH, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1065 (1962).
- 51) F.J. MORIN and J.P. MAITA, P.R. 129, 1115 (1963).
- 52) L.C. HEBEL, P.R. 116, 79 (1959).
- 53) A. IKUSHIMA, K. KAJIMURA and F. AKAO, Phys. Letters 25A, 151 (1967).
- 54) H. OZAKI, K. KAJIMURA, T. ISHIGURO and N. MIKOSHIBA, Physics Letters, 28A, 300 (1968).
- 55) Y. MASUDA and A.G. REDFIELD, Bull. Am. Phys. Soc. 5, 176 (1960).
- Y. MASUDA and A.G. REDFIELD, P.R. 125, 159 (1962).

- 56) LEUPOLD and BOORSE, P.R. 134, 5A, 1322 (1964).
- 57) DOBBS and PERZ Rev. Mod. Phys. 36, 257 (1964).
- 58) M.L.A. Mac VICAR and R.M. ROSE, Physics Letters 25A, 681 (1967).
- 59) C. CAROLI, P.G. de GENNES and J. MATRICON, Phys. Let. 2, 307 (1964).
- 60) G. EILLENBERGER, P.R. 164, 628 (1967).
- 61) K. MAKI, Proc. of the Adv. Summer Study Institute on superconductivity, Montreal (1968).
- 62) M. WEGER, Communication privée.
- 63) M. WEGER et al. à publier.
- 64) A.V. SEYBOLT, Trans. AIME, 200, 774 (1954).
- 65) D.K. FINNEMORE, T.F. STROMBERG, and C.A. SWENSON, P.R. 149, 231 (1966).
- 66) R.A. FRENCH, Cryogenics, 8, 301 (1968).
- 67) W. DE SORBO, P.R. 132, 107 (1963).
- 68) C.D. WISEMAN, J. of Applied Phys. 37, 3599 (1966).
- 69) C. CAROLI, M. CYROT and P.G. de GENNES, Solid State Comm. 4, 17 (1966).
- 70) J.A. CAPE and J.M. ZIMMERMAN, P.R. 153, 146 (1967).
- 71) A.A. ABRIKOSOV, Soviet Phys. J.E.T.P. 5, 1174 (1957).
- 72) L.P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.T.P. 9, 1364 (1959).
10, 998 (1960).
- 73) L.P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.T.P., 10, 593 (1960).
- 74) E.A. SHAPOVAL, Soviet Phys. J.E.T.P. 14, 628 (1962).
- 75) K. MAKI and T. TSUZUKI, P.R. 139, A 868 (1965).
- 76) W.H. KLEINER, L.M. ROTH, and S.H. AUTLER, P.R. 133, A 1226 (1964).
- 77) E. LYNTON, Superconductivity, Methuen and Co (London).
- 78) B.J.C. VAN DER HOEVEN, and P.H. KEESOM, P.R. 134, A 1320 (1964).
- 79) K. MAKI, Physics, 1, 127 (1964).
- 80) B.B. GOODMAN, and G. KUHN, J. Physique, 29, 240 (1968).
- 81) L.J. BARNES and H.J. FINK, Phys. Letters 20, 583 (1966).
- 82) D. SAINT JAMES and P.G. DE GENNES, Phys. LETTERS, 7, 306 (1963).
- 83) J.I. GITTLEMAN and B. ROSENBLUM, P.R.L., 16, 734 (1966).
- 84) Y.B. KIM, C.F. HEMPSTEAD and A.R. STRNAD, P.R. 139, A1163 (1965).
- 85) H. SUHL, P.R.L. 14, 226 (1965).
- 86) Y.B. KIM, C.F. HEMPSTEAD, and A.R. STRNAD, P.R. 139, A 11 63 (1965).
- 87) F. IRIE and K. YAMAFUJI, J. Phys. Soc. Japan, 23, 255 (1967).

- 88) R. DELTOUR and M. TINKHAM, P.R.L. 19, 125 (1967).
- 89) S.H. GOEDEMOED, P.H. KES, F.Th. A. JACOBS and D. de KLERK, Physica 35, 273 (1967)
- 90) K. YAMAFUJI and F. IRIE, Phys. Letters 25A, 387 (1967).
- 91) C. CAROLI and K. MAKI, P.R. 159, 306 (1967).
" " 316 (1967).
- 92) J.D. CRIBIER, B. JACROT, L. MADHAV Rao, and B. FARNOUX, Progress in Low temperature Physics, Edited by C.J. GORTER (1967) Amsterdam.
- 93) J. MATRICON, LT9, p. 544 (plenum press, 1965).
- 94) LASHER cf. REDFIELD (2).
- 95) W.G. CLARK, Rev. of Scientific Instruments, 35, 316 (1964).
- 96) W.G. CLARK and A. KERLIN, Rev. of Scientific Instruments, 38, 1593 (1967).
- 97) L. DOBROSAVLJEVIC, C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 502 (1966).
- 98) P.M. MARCUS, Proceedings of the ninth International Conference on Low Temperature Physics, Columbus, Ohio, (1964), p. 550.
- 99) W.D. KNIGHT, Solid State Phys. 2, 93 (1956).
- 100) A.M. CLOGSTON, A.C. GOSSARD, V. JACCARINO, and Y. YAFET, P.R.L. 9, 262 (1962).
- 101) R. KUBO and Y. OBATA, J. Phys. Soc. Japan, 11, 547 (1956).
- 102) A.M. CLOGSTON, A.C. GOSSARD, V. JACCARINO and Y. YAFET; Rev. of Mod. Physics 170 (1964).
- 103) R.J. NOER and W.D. KNIGHT, Bull. Am. Phys. Soc. 6, 122 (1961).
- 104) R.A. FERRELL, P.R.L. 3, 262 (1959).
P.W. ANDERSON, P.R.L. 3, 325 (1959).
A.A. ABRIKOSOV and L.P. GORKOV, Soviet Phys. J.E.TP., 15, 752 (1962).
- 105) P. FULDE and K. MAKI, P.R. 139, A788 (1965).
- 106) K. MAKI, Progr. of Theor. Physics 31, 731 (1964).
- 107) K. YOSIDA, P.R. 110, 769 (1958).
- 108) J. BUTTERWORTH, Proc. Phys. Soc. 86, 297 (1965).
- 109) H. TRÄUBLE and U. ESSMANN, Phys. Stat. Sol. 25, 373 (1968).

